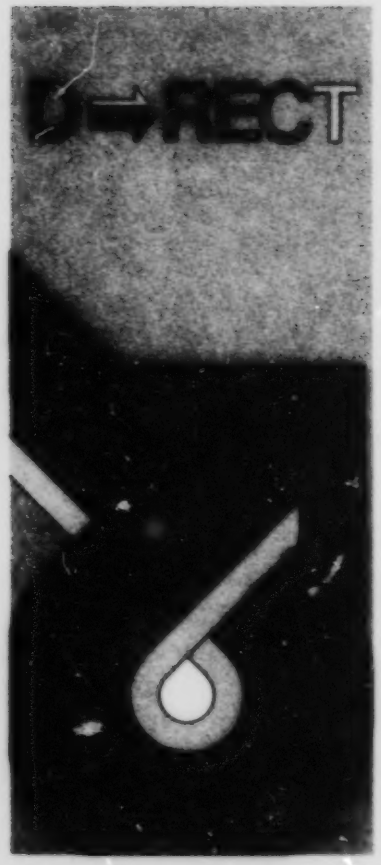
Environmental Protection Series



Recovery of Chromium from Plating Shop Wastewaters

Report EPS 3/SF/1
December 1990

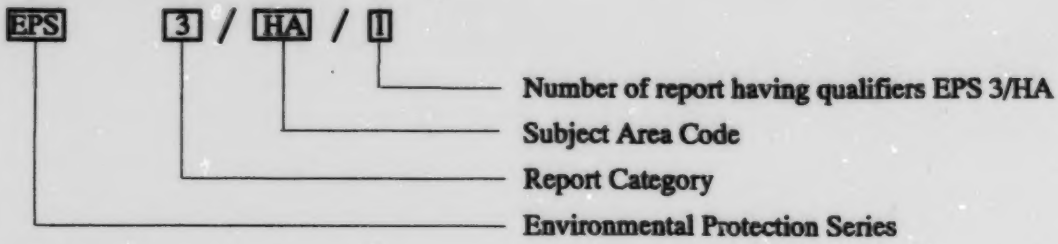
Canada

Environment Canada Environnement Canada

91-02352/

ENVIRONMENTAL PROTECTION SERIES

Sample Number:



Categories

1 Regulations/Guidelines/Codes of Practice
2 Problem Assessments, and Control Options
3 Research and Technology Development
4 Literature Reviews
5 Surveys
6 Social, Economic and Environmental Impact Assessments
7 Surveillance
8 Policy Proposals & Statements
9 Manuals

Subject Areas

AG	Agriculture
AN	Anaerobic Technology
AP	Airborne Pollutants
AT	Aquatic Toxicity
CC	Commercial Chemicals
CE	Consumers and the Environment
CI	Chemical Industries
FA	Federal Activities
FP	Food Processing
HA	Hazardous Wastes
IC	Inorganic Chemicals
MA	Marine Pollution
MM	Mining and Ore Processing
NR	Northern and Rural Regions
PF	Paper and Fibres
PG	Power Generation
PN	Petroleum and Natural Gas
RA	Refrigeration and Air Conditioning
RM	Reference Methods
SF	Surface Finishing
SP	Oil and Chemical Spills
SRM	Standard Reference Methods
TS	Transportation Systems
TX	Textiles
UP	Urban Pollution
WP	Wood Protection/Preservation

New subject areas and codes are introduced as they become necessary. A list of EPS reports may be obtained from Environmental Protection Publications, Conservation and Protection, Environment Canada, Ottawa, Ontario, Canada, K1A 0H3

This publication is printed on paper containing recovered waste.

Recovery of Chromium from Plating Shop Wastewaters

by

Thermonic Inc.
Anjou, Quebec

for the

Technology Development Branch
Environmental Protection
Conservation and Protection
Environment Canada

This project was conducted under the Development and Demonstration of Resource and Energy Conservation Technology (DRECT) Program

Report EPS 3/SF/1
December 1990

Canadian Cataloguing in Publication Data

Thermonic Inc.

Recovery of chromium from plating shop wastewaters

(Report ; EPS 3/SF/1)
Text in English and French with French text on inverted pages.
Title on added t.p.: Élimination et récupération du chrome à l'atelier de traitement en surface.
Includes bibliographical references.
ISBN 0-662-58099-7
DSS cat. no. En49-20/3-1

1. Chromium-plating -- Waste disposal.
2. Sewage -- Purification -- Chromium removal.
3. Hazardous wastes -- Canada. I. Canada. Technology Development and Technical Services Branch. II. Canada. Environment Canada. III. Title. IV. Series: Report (Canada. Environment Canada); EPS 3/SF/1.

TD899.M43T43 1990 363.72'8 C91-098518-9E

©Minister of Supply and Services Canada 1990
Catalogue No. En 49-20/3-1E
ISBN 0-662-58099-7
BEAUREGARD PRINTERS LIMITED

Readers' Comments

Comments on the content of this report should be directed to:

A. Ross
Technology Development Branch
Conservation and Protection
Environment Canada
Ottawa, Ontario
K1A 0H3

Review Notice

This report has been reviewed by the Technology Development Branch of Environment Canada, and has been approved for publication. This approval does not necessarily indicate that the views and policies expressed are those of Environment Canada. Mention of tradenames or commercial products does not constitute endorsement by Environment Canada.

Abstract

The objective of this project was to conduct industrial-scale tests to prove the validity of a new technology for the extraction and recovery of hexavalent chromium from plating rinse waters.

The project consisted of three phases:

- *laboratory tests and design;*
- *production and installation; and*
- *operation.*

The results of the first phase were used to quantify the reaction parameters, including reactivity, contact time, and fluidization velocity, required for the design of the reactor and the peripheral elements essential to the process.

The second phase, construction, enabled the development of an exhaustive list of the various components of the process and, through the tendering process, to interact with suppliers in an effort to standardize equipment as much as possible, and to determine the cost of a typical reaction unit. During construction of the reactor, Filochrome Inc. prepared a treatment site to accommodate the reaction unit.

Finally, during the third phase, devoted exclusively to the implementation and operation of the process on an industrial scale, certain technical problems were identified.

Table of Contents

Abstract v
List of Figures iv
List of Tables x
Acknowledgments xi

Section 1
Introduction 1

Section 2
Description of the Proposed System 2

Section 3
Scope of the Project 4

Section 4
Description of the Plating Facility 5

Section 5
Chromium Removal Tests 6
5.1 Laboratory Treatment 6
5.1.1 Experimental Conditions 6
5.1.2 Results 6
5.1.3 Conclusions of the Laboratory Tests 9
5.2 Pilot Tests 9
5.2.1 Experimental Conditions 9
5.2.2 Results 9
5.2.3 Conclusions of the Pilot Tests 9
5.3 Large-scale Tests - Filochrome Inc. 9
5.3.1 Treatment Plant 10
5.3.2 Operation of the Treatment System 13
5.3.3 Results 13
5.3.4 Equipment Performance 13
5.3.5 Test Conclusions 15

Section 6
Regeneration and Recycling Tests 19
6.1 Chromium Recycling 19
6.2 Regeneration of the A* Complex 19
6.3 Results 23
6.3.1 Quality of the Recovered Chromium 23
6.3.2 Quality of the Recovered A* Complex 23
6.4 Conclusions of the Recycling and Regeneration Tests .. 23

Section 7
Conclusions **26**
7.1 Proposed Technology **26**
7.1.1 Reactor **26**
7.1.2 Controller **26**
7.1.3 Chromium Recovery and Recycling **26**
7.1.4 Recycling of the A* Complex **26**
7.1.5 Extraction and Recycling of Other Metals **26**
7.2 Economic Advantages **27**
7.3 Environmental Protection **27**

Section 8
Recommendations **30**

References **31**

List of Figures

1 Laboratory Tests with an $A^* + Cr^{6+} \rightarrow (A - Cr)$ Type Reaction (Chromium Solution) 7

2 Laboratory Tests with an $A^* + Cr^{6+} \rightarrow (A - Cr)$ Type Reaction (Effluent) 8

3 The Filochrome Inc. Treatment Plant 10

4 Efficiency of the $(A^* + Cr^{6+}) \rightarrow (A^* - Cr)$ Reaction as a Function of pH 16

5 Results of X-ray Spectroscopic Analysis of the Saturated Catalyst 20

6 Diffraction 11 - Comparison of Precipitated sA* and Heat-treated (recycled) sA* 22

7 Pilot Tests on Chromium Extraction/Reactivity of the Recycled Calcined Reactant (IREQ) in Relation to Particle Size 24

8 Pilot Tests on Chromium Extraction/Comparative Reactivity of the Original Reactant and the Recycled Calcined Reactant 25

List of Tables

1	Chromium (Cr^{6+}) Rinse - One Operating Cycle, Filochrome Inc.	5
2	Pilot Tests - Continuous Treatment of Rinse Effluent from the Filochrome Inc. Chromium-plating Line	11
3	Continuous Treatment of Rinse Effluent from the Filochrome Inc. Chromium-plating Line	14
4	Continuous Treatment of Rinse Effluent from the Mont Hard Plant	18
5	Chromium Recovery	21
6	Traditional Treatment	28
7	Thermonic Treatment	29
8	Economic Comparison	29

Acknowledgments

A project of this nature would have been impossible without contributions from a number of sources. We wish to express our appreciation to Environment Canada and the Quebec Department of Environment for their financial assistance and support. In addition, we are indebted to Hydro-Québec and its Research Institute for substantial initial financial assistance and for access to its scientific equipment during the implementation phase of the project.

We also want to express our gratitude to Filochrome Inc. and, in particular, to Léon Lefebvre and Paul Malo, for their outstanding contribution, great understanding and unwavering support. Finally, we thank the employees of the NDE Lab Company, who handled the automation of the process, for their untiring collaboration and professionalism.

Section 1

Introduction

The removal of chromium from industrial wastewaters is a serious problem, since it is now illegal in Quebec to discharge industrial effluents containing more than 5 ppm of chromium into municipal sewers and effluents containing more than 1 ppm of chromium into storm sewers.

Chromium can be removed in various ways and with varying degrees of success. The method generally used, and recognized by a number of environmental agencies, consists of reducing hexavalent chromium to trivalent chromium in an acid medium (pH 2) through the use of a chemical reducing agent (sulphur dioxide, sodium metabisulphite, ferrous sulphate, etc). Following reduction, the solution is neutralized by an alkaline solution (sodium hydroxide (NaOH), calcium oxide (CaO)) to a pH of 8. At this stage, the chromium precipitates and can then be flocculated and clarified to form a metallic sludge.

This method requires the use of a great deal of large, costly equipment, hazardous toxic chemicals and trained specialists. In the end, this technique produces toxic and often reactive residues (metallic sludge) which, in addition to being costly to dispose of, represent a substantial and continuing threat to the environment.

Other methods can be used: ion-exchange resins, precipitation, reduction, ozonation and electrodeposition. These too have serious limitations, including high cost, inefficiency, the formation of toxic residues or the need for trained specialists.

An innovative and potentially advantageous technology for treating chromium-contaminated industrial wastewaters has been studied at Hydro-Quebec's Research Institute and developed by Thermonic Inc. It is less complex than the current systems, does not generate toxic sludges and permits recovery and reuse of the chemical residues. Because this system does not produce toxic sludges requiring disposal, it represents a direct energy saving for the industry. Given the number of plating facilities in Canada (approximately 600), it seems clear that the energy savings for Canada as a whole could be substantial. In addition, the recovery of chromium from industrial wastewaters and its reuse by the industry offer indirect energy savings. It is well known that recycling and reuse of metals for secondary production are four to five times more energy-efficient than primary production of metals through the mining and smelting of ore.

The study and development of this new technology, described in this report, are designed to verify each of these characteristics on a large-scale unit in a chromium-plating facility and to determine the economic feasibility of the proposed system.

Section 2

Description of the Proposed System

The proposed process is carried out in two stages: extraction of chromium from the effluents and recovery of the chromium. Extraction involves the use of an inorganic compound with a high affinity for dissolved chromium ions. The process involves the use of a "liquid/solid" interaction in a fluidized bed reactor to extract hexavalent chromium from industrial effluents by means of a simple mixing procedure. It is a continuous process, requiring no previous reduction of the chromium. This new method of chromium removal has the following advantages:

- it is simple to operate;
- it uses small quantities of dangerous chemicals;
- it is inexpensive to buy and operate;
- no dangerous residues are produced; and
- no trained specialists are required.

A comparison of the new type of treatment with the method traditionally used in the plating industry demonstrates the simplicity of the new technique:

Traditional Physicochemical Treatment	Proposed Treatment
Stages	
1. Adjustment of pH	1. Liquid/solid interaction
2. Reduction from Cr^{6+} to Cr^{3+}	2. Clarification
3. Neutralization	3. Transportation of the chemical compound to the central plant for recovery
4. Precipitation	
5. Flocculation/clarification	
6. Filtration	
7. Transportation of sludge	
8. Disposal of sludge	
Chemicals Required	
1. (H_2SO_4)	1. New inorganic compound
2. (SO_2) (or ($NaHSO_3$), or ($Na_2S_2O_5$))	2. Acid solution (H_2SO_4)
3. Alkalis	
4. Flocculants	

The chemical reaction used to reduce the hexavalent chromium from plating wastewaters can be illustrated by the following equation:

$$\underline{s(A^*)n} + CrO_4 + SO_4 \rightarrow sA^* + \underline{A\text{-}CrO_4} + \underline{A\text{-}SO_4}$$

$s(A^*)n$ represents the new inorganic compound; CrO_4 and SO_4 correspond to the dissolved ions present in the wastewater. The most important parameters in this equation are:

- reactivity;

- reaction capacity; and
- contact time.

Reactivity relates to the maximum concentration of hexavalent chromium which can be treated using this process. Specifically, government standards for acceptable discharges following treatment must be met.

The second parameter, reaction capacity, indicates the velocity at which the reaction system achieves equilibrium, that is, the velocity at which the A* reactant hydrolyzes and achieves full efficiency.

Finally, the contact time required for the reaction is based on considerations of chemical kinetics and on the phenomena associated with the transport of ionic species. This parameter dictates the size of the reactor, the flow rate for a given volume and, consequently, the fluidization velocity corresponding to this flow rate.

The chemical products of this reaction (A-CrO_4 and A-SO_4) must be removed from the reactor and transported to a central plant for recovery of the chromium and the A* compound. The recovery stage of the proposed process involves the separation and recovery of the chromium and the A* compound from the reaction products. To achieve the desired results, the reaction products are treated with sulphuric acid (H_2SO_4). The reaction is expressed by the following equation:

$$sA^* + \underline{A - CrO_4} + \underline{A - SO_4} + H_2SO_4 \rightarrow \underline{A - SO_4} + H_2CrO_4$$

The H_2CrO_4 solution, consisting of chromic acid (CrO_3) and a small amount of sulphuric acid, must be treated to produce a commercial concentration of CrO_3. The solid cake obtained on filtration of the chromic acid solution contains the original reactant in sulphate form. This product of chromium recovery must be heat-treated to return the active element to a chemical form suitable for reuse in a second cycle of the treatment to extract hexavalent chromium from rinse waters. This chemical transformation takes place in two stages at high temperatures. The first involves dewatering of the sulphate salt formed, normally at a temperature of 150°C. The second stage is designed to remove the sulphate radical from the molecular structure. The temperature required to break down the sulphate complex is close to 1000°C. The reaction is expressed by the following equation:

$$\underline{H_2O}: (\underline{A - SO_4}) \xrightarrow{150^\circ C} \underline{A - SO_4} \xrightarrow{1000^\circ C} \underline{s - A^*} + SO_2$$

The simplicity of the process indicates that the chromium and the A* complex can be recovered readily and inexpensively.

Section 3

Scope of the Project

The project consisted of three principal phases:

- laboratory tests (extraction and recovery);
- pilot tests (extraction); and
- large-scale tests (extraction).

The results of the first phase were used to quantify the parameters required for the design of the reactor and the peripheral elements essential to the process. The subsequent pilot tests were used to verify all the parameters established in the laboratory. A pilot process was set up at the Filochrome Inc. plating shop, where it remained in operation for four days. The results obtained were used to determine the dimensions of an industrial-scale treatment system. This final phase took place between February and June 1988. In order to optimize the operation of the reactors, a logical control was developed and assessed.

The recovery phase was completed in the laboratory only. Time constraints prevented the performance of recovery tests on a larger scale during the course of the project. The laboratory data, and recommendations regarding the future of this technology, are presented in this report.

Thermonic Inc. was responsible, in particular, for sampling, chemical analyses, and data interpretation during the course of the project.

Section 4

Description of the Plating Facility

The effluents treated by the new technology described in this report came from the Filochrome Inc. plating line in Joliette, Quebec. The chromate portion of this line treats plates of large welded rods, like those used in refrigerators or in the construction of supermarket carts.

The effluents from the chromium-plating line are from the double cascade rinse. At the beginning of the project, to permit proper quantification of the changes in chromium concentration, hourly samples of the chromium rinses were taken for one daily operating cycle. The results of this sampling operation are presented in Table 1.

Table 1 Chromium (Cr^{6+}) Rinse - One Operating Cycle, Filochrome Inc.

Time	Concentration (mg/L)
09:00	96
10:00	86
11:00	78
12:00	76
13:00	68
14:00	83
15:00	108
16:00	102
17:00	113
18:00	104
19:00	125
20:00	114
21:00	97
22:00	86
23:00	74

Mean concentration (Cr^{6+}): 90 mg/L
Mean flow rate: 2.2 m^3/h
pH range: 3 to 5

Section 5

Chromium Removal Tests

5.1 Laboratory Treatment

Following chemical analysis of the rinse effluents from the chromium-plating line at Filochrome Inc., a series of tests were performed on samples of wastewater or water samples reconstituted using chromium salt.

In addition to demonstrating their effectiveness in reducing hexavalent chromium, these laboratory tests served to define the kinetic parameters of the process presented in Section 2. Other parameters, relating primarily to granulometry, were also studied. These were the reactivity of the reactant in relation to particle size and changes in particle granulometry in relation to the period of use in the reaction medium (on completion of the reaction).

5.1.1 Experimental Conditions

The experimental conditions used in the laboratory to establish the desired results were as follows:

Experimental Conditions	Test 1	Test 2
Quantity of reactant used	115 g	25 kg
Volume of chromium solution treated	2800 L	384 615 L
Concentration of chromium solution	32 mg/L	65 mg/L
Mean flow rate	250 mL/min	13.6 L/min
Mean residence time	20 min	10 min

5.1.2 Results

The velocity at which the Cr^{6+}/A* reaction system achieves equilibrium (or the reaction capacity) during laboratory test 1 is shown in Figure 1. Note the exponential approach to system equilibrium evident for a certain period of time before the system achieves full efficiency. This figure indicates that saturation is not slow and progressive, but abrupt and sudden.

The total quantity of hexavalent chromium (Cr^{6+}) treated during this test was 89.6 g. The reactivity rate can be established as follows:

Reactivity rate = mass [Cr^{6+}]/mass A*
= 89.6 g/115 g
= 0.779 (approximately 0.78)

Therefore, the reactivity rate is 78%; that is, 78% of the A* compound is used before the system becomes saturated.

Test 2 involved experimental conditions more closely approximating industrial conditions. Figure 2 indicates the results obtained under these experimental conditions. As in the previous case, the reactivity rate was established at 78%.

Theoretical contact time can be determined on the basis of considerations of chemical kinetics and the phenomena associated with the transport of ionic species. The final expression used is:

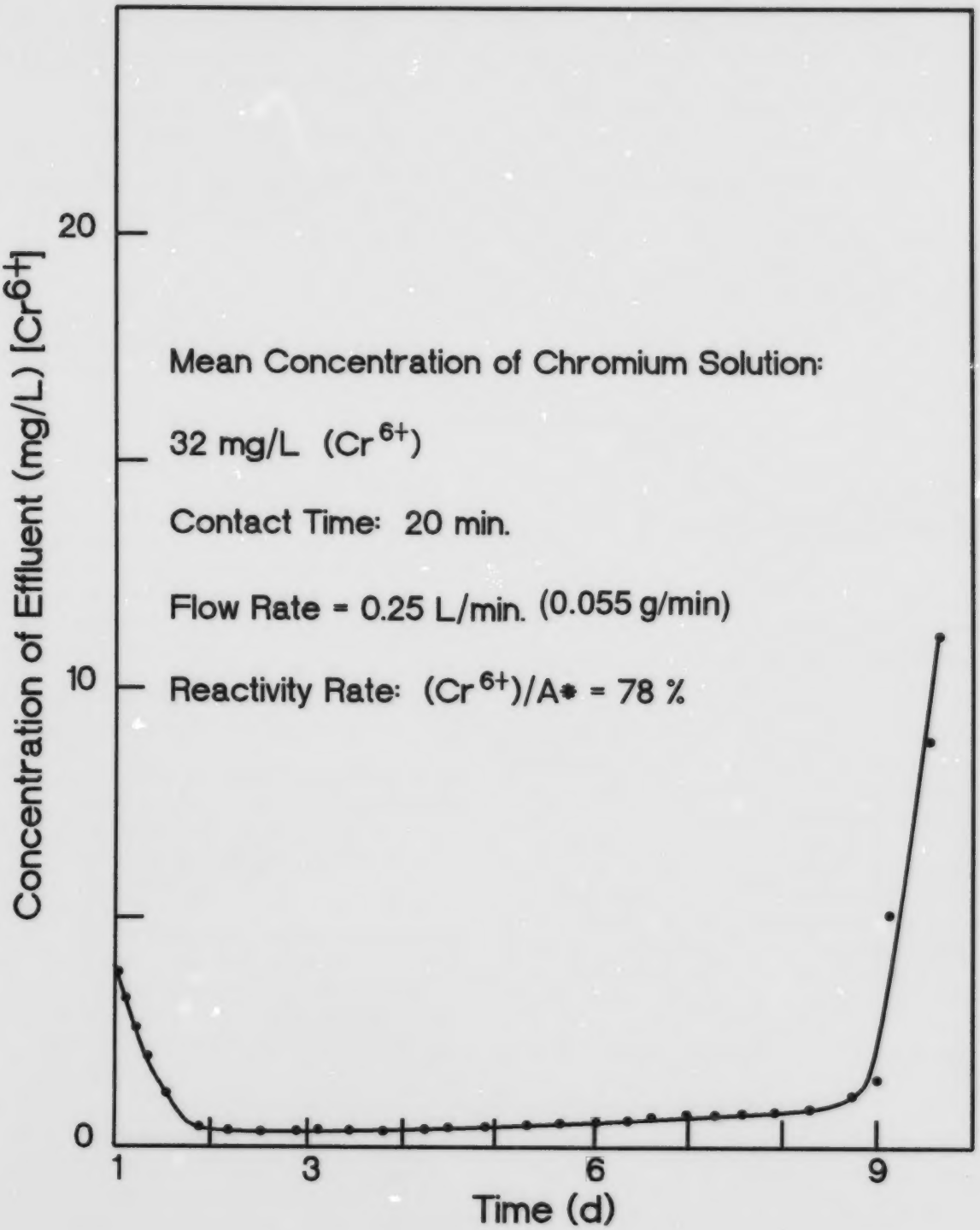


Figure 1 **Laboratory Tests with an $A^* + Cr^{6+} \rightarrow (A - Cr)$ Type Reaction (Chromium Solution)**

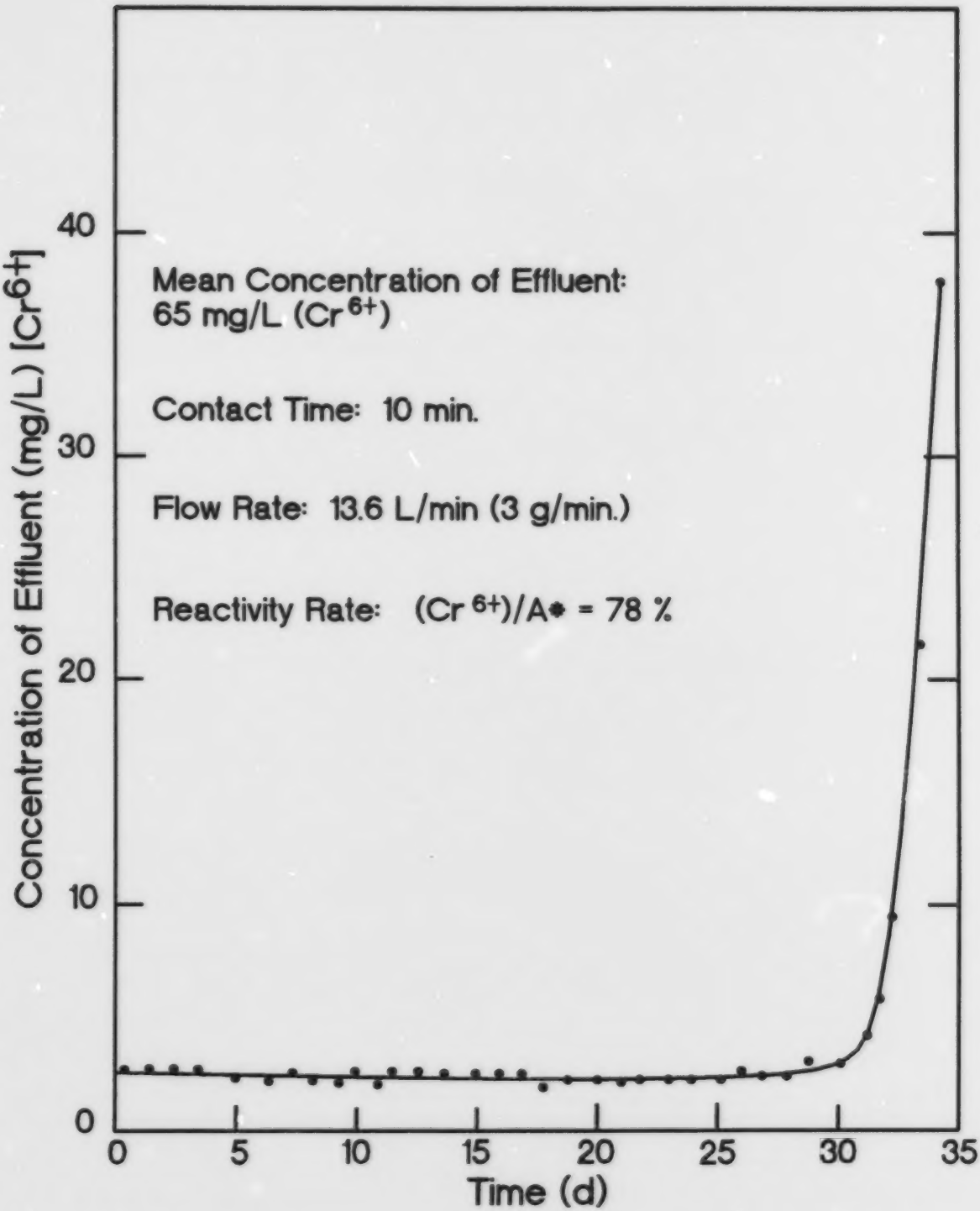


Figure 2 **Laboratory Tests with an $A^{*} + C^{6+} \rightarrow (A - Cr)$ Type Reaction (Effluent)**

$t(x_B) = [r_o \delta V/3 v D] . \ln x_B$

t = contact time
x_B = 0.01 (where B represents the ionic species)
δ = distance between species
r_o = particle radius
D = diffusion coefficient
V = solution volume
v = total volume of the reaction zone

Assuming a solution volume of 1000 mL and 1000 g of solid reactant, or a ratio of 1:1, for a 99% complete reaction, the calculated theoretical minimum contact time will be:

$$t(Cr^{6+}) = 6.9 \text{ min}$$

In an effort to verify this theoretical value, practical tests were performed at Filochrome Inc. in collaboration with Pall (Canada) Limited. The results demonstrated that fluidization is seriously affected at flow rates of 0.71 m^3/h or higher. At flow rates in excess of 0.7 m^3/h, the bed is destroyed and washed out of the reactor.

5.1.3 Conclusions of the Laboratory Tests

Note the following three points:

1. To establish the quantity of reactant required for the removal of chromium from wastewaters over a given period of time, a value of 75% will be used as the reactivity rate.

2. To determine an optimum value taking into account contact time and fluidization velocity, a value of 10 minutes will be used to determine the volume of the reaction chamber for a given flow.

3. To find the diameter of the reaction chamber and of the conical section required for a stable fluidized bed, a value of 0.7 m^3/h will be used as the maximum flow rate.

5.2 Pilot Tests

In order to verify all the parameters established in the laboratory and to apply them in defining the dimensions of the large-scale process, a series of pilot tests were carried out over a period of four days. Figure 3 shows a flowsheet of the reaction loop used in these tests.

5.2.1 Experimental Conditions

The experimental conditions represent four days of intensive production at the Filochrome plant. The parameters used for the dimensions and operation of the pilot unit employed in these tests were:

Flow rate:	0.7 m^3/h
Volume of reaction chamber:	115 L
Contact time:	10 min
Quantity of reactant used:	20% by volume of the reaction chamber (103.5 kg)
Particle size:	10-50 µm
Particle density:	4.5 g/mL

5.2.2 Results

The results obtained from this brief series of tests are summarized in Table 2. In short, they are representative of the proposed industrial treatment. The mean daily concentration of chromium in the water entering the pilot plant was 92 mg/L, while the mean concentration of chromium in the effluent was less than 0.1 mg/L.

5.2.3 Conclusions of the Pilot Tests

The parameters for the size and operation of the pilot plant were verified and can be used in determining the size of the large-scale process.

5.3 Large-scale Tests - Filochrome Inc.

Construction of the industrial treatment system at Filochrome Inc. took place in January and February 1988. All the equipment, including connecting lines and controls, had been factory-installed on a platform.

The unit was installed in a protected location near the chromium-plating line. Filochrome Inc. handled all aspects relating to the

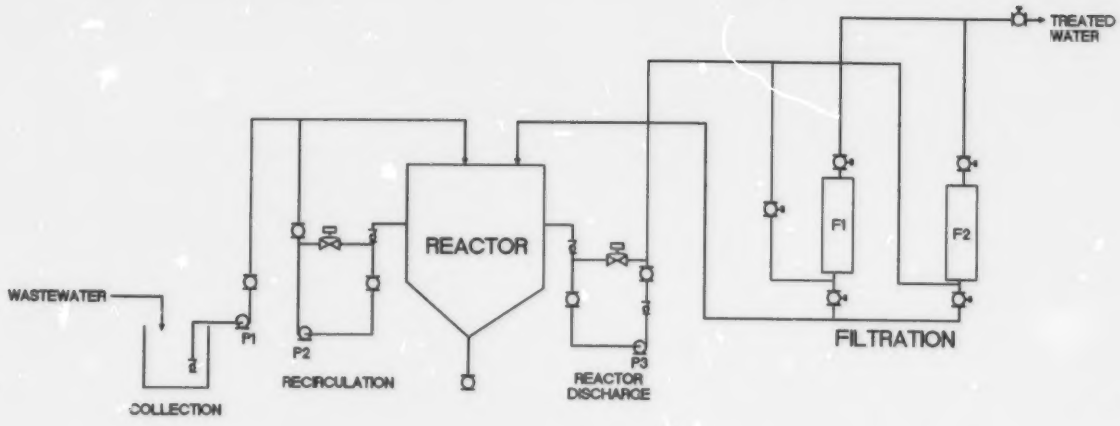


Figure 3 The Filochrome Inc. Treatment Plant

collection and piping of the rinse waters, the wastewater storage and collection tank, and hook-ups to the feed and discharge pumps.

The control equipment was connected to a 220-volt electrical power supply. Air was installed nearby to ensure proper operation of the regulating valves. A water supply was also provided to permit cleaning of the equipment.

5.3.1 Treatment Plant

Figure 3 shows a flowsheet of the industrial treatment system at Filochrome Inc. The rinse waters from the plating unit are piped into a collection tank. From there, they are pumped into the reactor, which operates on the principle of fluidization. Water enters the reactor at the base of the cone, and the treated waters are collected from outlets in the upper portion of the reactor. As it moves upward, the water brings about suspension (fluidization) of the A* complex bed. The volume of the reactor determines the contact time between the dissolved chromium and the A* complex. Some of the water is recirculated in order to adjust and maintain fluidization while the feed pump is not in operation. The treated waters are filtered to extract any fine particles of the A* complex which are washed out. The filters can be backflushed to return these fine particles to the reactor.

The principal design parameters were:

Maximum flow to reactor:	11.4 m^3/h
System capacity:	1900 L
Contact time:	10 min
Quantity of reactant used:	500 kg
Particle size:	25-30 µm
Particle density:	4.5 g/mL

The size of the reactor was determined on the basis of the fluidization velocity of the particle bed in relation to particle settling velocity. In determining the initial size, the

Table 2 **Pilot Tests - Continuous Treatment of Rinse Effluent from the Filochrome Inc. Chromium-plating Line (Flow Rate - 0.7 m^3/h)**

Date (d/m/y)	Time	Before reactor (concentration: mg/L)	After reactor (concentration: mg/L)
10 07 87	15:30	66.0	0.10
	16:00	66.2	~0.06
	16:20	68.1	0.04
	17:05	86.0	0.19
	17:30	76.2	~0.07
	18:02	78.1	~0.08
	18:37	68.0	0.10
13 07 87	17:18	119.0	~0.04
	17:42	133.0	NA
	18:04	127.0	NA
	18:27	102.0	~0.02
	19:04	134.0	~0.01
	19:37	128.0	NA
	20:04	116.0	~0.04
	20:43	108.0	NA
14 07 87	10:50	127.0	NA
	11:20	96.0	~0.02
	12:05	78.0	~0.01
	12:45	68.0	~0.04
	13:55	78.0	0.02
	14:15	83.0	NA
	14:30	100.0	~0.04
	15:05	119.0	NA
	15:25	108.0	~0.06
	15:55	113.0	0.1
	16:10	104.0	~0.04
	16:45	99.0	NA
15 07 87	11:00	86.0	0.1
	12:00	76.0	NA
	14:33	78.0	NA
	15:30	83.0	~0.02
	16:20	83.0	~0.01
	17:08	101.0	~0.02
	17:30	66.0	~0.08
	18:22	68.0	~0.06
	18:34	56.0	0.10
	18:43	67.0	~0.16
	20:07	78.0	~0.04
	21:54	96.0	~0.04
	23:00	83.0	~0.07
	23:32	76.0	~0.04

settling velocity measured for 100 μm particles was 2 cm/s. With this velocity, it was estimated that the minimum particle fluidization velocity would be 0.11 cm/s. An operating velocity of 0.22 cm/s, or twice this minimum velocity, was selected for the final unit.

All of the equipment, with the exception of the wastewater pump, is mounted on a platform measuring 1.8 x 1.8 m. The total height of the platform and equipment together is 3.15 m. Located on this platform are:

- the steel reactor with protective epoxy lining, mounted on four supporting legs;
- the recirculating pump, maximum capacity 22.7 m^3/h;
- the treated-water reactor discharge and filter feed pump;
- two filters which can be equipped with various types of filter cloth - one to be operating while the other is on standby;
- PVC piping for equipment connections, valves, and control accessories.

Operation of the equipment is controlled as follows:

- A level indicator in the collection tank controls the operation of the collection pump at levels between high and low.
- A level indicator in the reactor controls the operation of the filter feed pump and shuts it down at very high levels.
- The flow of water from the feed pump is measured by a flowmeter (propeller system).
- The conductivity of the wastewaters is measured at the intake to the reactor and after filtering. A direct relationship between water conductivity and chromium concentration has been established in order to determine concentration values. Measurement of the conductivity of the treated waters indicates the point at which the A* compound begins to become chromium-saturated.
- A pH-sensing probe at the intake to the reactor sets off an alarm and shuts down the system when the pH is too low. This may occur when concentrated solutions are accidentally spilled into the system.
- When differential pressure is detected between the intake to and outlet from the filters, backflushing is initiated.

In the event the unit fails to operate properly, alarms may be set off, indicating that the pH level is too low, the conductivity of the wastewater or treated water is too high, or the level in the reactor is too high. A logical controller with eight analogue inputs and eight power outputs has been developed, with programming dedicated to the processes it controls. Each input can read and interpret a standardized 4 to 20 MA signal and control an immediate relay or sequenced power output. Throughout the demonstration project, the controller permits adjustment of the equipment for optimum reactor operation. Connected to the indicators and the pump engines by input/output interfaces, the controller allows the following control functions:

- each input can be calibrated or adjusted without disconnecting the indicators, to allow their rapid verification; and
- each output can be controlled manually to verify the operation of the engines and pumps.

The process, therefore, can be controlled manually or automatically without connecting or disconnecting the indicators. These options were necessary for the development of the process.

5.3.2 Operation of the Treatment System

The industrial treatment system remained in operation between April and June 1988. Wastewater flow was adjusted at the intake to the reactor to be compatible with the flow of wastewaters into the collection tank. The flow of 2.2 m^3/h into the collection tank was much lower than the originally projected flow of 11.4 m^3/h. Pump delivery was adjusted to 3.9 m^3/h.

The plating unit operated 16 hours a day from Monday to Friday and occasionally on Saturday. Samples of the wastewater and treated water were taken periodically each day. The wastewater was sampled from the collection tank, while the treated water was taken from the sampling valve at the filter outlet. These samples were taken to the Thermonic Inc. laboratory for chromium analysis.

5.3.3 Results

The results of chromium analysis before and after treatment are presented in Table 3. Wastewater chromium concentrations ranged from 130 to 250 mg/L, much higher than the 90 mg/L originally anticipated (Table 1). The chromium (Cr^{6+}) level found in the water after treatment was always below 0.1 mg/L. These results demonstrate the system's efficiency, in reaction terms, in removing chromium. These values correspond to chromium extraction rates of over 99.9%.

The pH of the wastewaters varied between 3 and 5. The pH of the water leaving the reactors varied between 6 and 7. The system, therefore, not only extracted the dissolved chromium, but raised the acid pH of the wastewaters to a virtually neutral pH.

The pressure measurements taken at the intake to and outlet from the filters provide a continuous indication of the differential pressure (DP) in the filters. This DP is compared to a control level with a predetermined threshold value and the filters are backflushed when the DP exceeds this value, which is determined on start-up after the first pressure measurements.

5.3.4 Equipment Performance

The system went into operation in February 1988. Hydraulic tests were performed to test the equipment for watertightness. The indicators were calibrated at the same time. Several leaks in the line connections were repaired, and adjustments were made to the level, flow, pH, conductivity, and pressure indicators. The A* complex was then loaded into the reactor, and testing began.

The importance of the granulometry of the A* complex was demonstrated at the outset of the tests. The mean granulometry of the A* complex supplied for the first tests, at 1 to 2 µm, was much lower than that of the compound used for the laboratory tests (over 5 µm). These extremely fine particles tended to be carried up to the surface of the fluidized bed. The second compound tested had a higher granulometry (200 to 500 µm) and much lower reactivity. In fact, the fluidized bed showed only very slight expansion; limiting contact time between the A* complex and the wastewater.

Finally, the reactor was reloaded with the compound which had particles 25 to 30 µm in size. The fluidized reactor began to operate properly, and normal testing resumed.

Filtration tests were performed in conjunction with the research on the granulometry of the A* complex. The treatment unit was equipped with two filters to remove fine particles of the A* complex for backflushing into the reactor. The first tests were performed using 25 µm filter sleeves, followed by 10 µm and 1 µm sleeves. The results of these tests were inconclusive in terms of the quality of the filtered water obtained, since the sleeves retained few, if any, of the fine particles present in the water.

The second series of tests involved the use of cartridge filters, which provided very good results in terms of the quality of the filtered

Table 3 **Continuous Treatment of Rinse Effluent from the Filochrome Inc. Chromium-plating Line**

Date (d/m/y)	Time	Before reactor (concentration: mg/L) $[Cr^{6+}]^2$	After reactor (concentration: mg/L) $[Cr^{6+}]^2$
19 04 88	09:00	190.0	NA
	14:00	165.0	NA
	16:30	261.0	NA
20 04 88	08:25	177.0	NA
	10:15	168.5	NA
	13:30	130.0	NA
	15:50	132.0	NA
21 04 88	07:15	121.0	NA
	09:40	198.5	NA
	12:50	141.0	NA
22 04 88	08:45	166.0	NA
	13:00	183.0	NA
29 04 88	13:30	207.0	NA
	15:05	217.0	NA
03 05 88	14:00	220.0	NA
	15:35	235.0	NA
05 05 88	14:25	200.0	NA
	16:10	184.0	NA
12 05 88	14:00	225.0	NA
16 05 88	16:45	230.0	NA
27 05 88	12:30	240.0	NA
	14:30	236.0	NA
08 06 88	13:00	240.0	NA
	16:35	245.0	NA

Note: The flow of rinse waters from the plating line varied between 3 m^3/h and 5 m^3/h. "NA" corresponds to a value < 0.1 mg/L

water obtained. However, in time, a decline was observed in the rate of flow of the filtered water, as the filters became permanently clogged. For the remainder of the tests, the filters required periodic replacement.

Problems arose in connection with the use of the level indicators. These are used inside the reactors in a humid environment. Excessive condensation disrupts the operation of the piezoelectric module, producing disastrous overflows.

Various possibilities were considered. The first involved replacement of the piezoelectric element with a watertight, one-piece unit which would not be sensitive to water droplet accumulation or development of a film on the transmitting membrane. Two other types of level indicators were subsequently tested on other units and proved more successful in terms of long-term reliability: one system involving a metal rod which triggers a signal on contact with water and another developed from a pressure indicator. The latter proved extremely reliable over time and, in addition, showed the exact water level between high and low.

A number of adjustments were required when the system was placed in service. Engineering changes in the process and the filtration system were followed by rapid adaptation of the controls and measuring devices. The engineering, electronic development, and installation of the control systems currently in operation were completed in three months.

5.3.5 Test Conclusions

Certain parameters, including efficiency and reactivity, appear to be important in determining the commercial viability of the industrial-scale treatment process for chromium-contaminated effluents.

A number of factors can influence the efficiency of the chemical treatment, that is, the capacity of the reaction system to chemically fix the chromium present in the rinse waters. These include the pH of the solution to be treated, contact time, particle size, the initial chromium concentration of the wastewaters, the presence of other anionic species, and temperature.

One of the determinants of the reactant's efficiency in extracting chromium from the solution is unquestionably the influence of the pH, that is, the concentration of H^+ and OH^- ions in the wastewaters. Figure 4 shows the variation in the efficiency of extraction of dissolved chromium as a function of pH.

Tests were performed, involving the addition a certain volume of acid or base to the rinse waters in order to fix the pH of the effluent at a precise, stable level. The graph in Figure 4 shows very high efficiency at low pH, despite a relatively short contact time (2 minutes). The results show acceptable efficiency at a pH of less than 4 and, above a pH of 6, a rapid decline in efficiency, stabilizing again at a pH of 11. At this level, with a contact time of 120 seconds, the system's reactivity reaches its minimum level, equivalent to 18% of its maximum efficiency.

On the basis of the observed results, it is impossible at this stage to accurately establish the mechanism or mechanisms involved in the deactivation of the reaction system. It is clear, however, that maximum efficiency is achieved in an acid medium and that it declines drastically in a basic medium.

Judging from these observations, contact time should be based on considerations of chemical kinetics and on the phenomena associated with the transport of ionic species. The optimal value for contact time has been estimated at 10 minutes for this project. Unfortunately, it could not be verified in the Filochrome tests, since the wastewater flow was much lower than anticipated.

The granulometry of the particles is very important in obtaining proper fluidization in the reactor. Fluidization velocity is directly related to particle size and density. With the same diameter reactor and the same flow rate, very fine particles were washed out of the reactor, while very large particles permitted little expansion of the fluidized bed and limited contact time between the A^* complex and the wastewater. It is therefore extremely important, in ensuring proper fluidization, to use particles as close as possible in size to that calculated for design purposes.

During these tests, the mean chromium concentration at the intake to the reactor was twice as high as anticipated. Since the actual wastewater flow was less than one third the

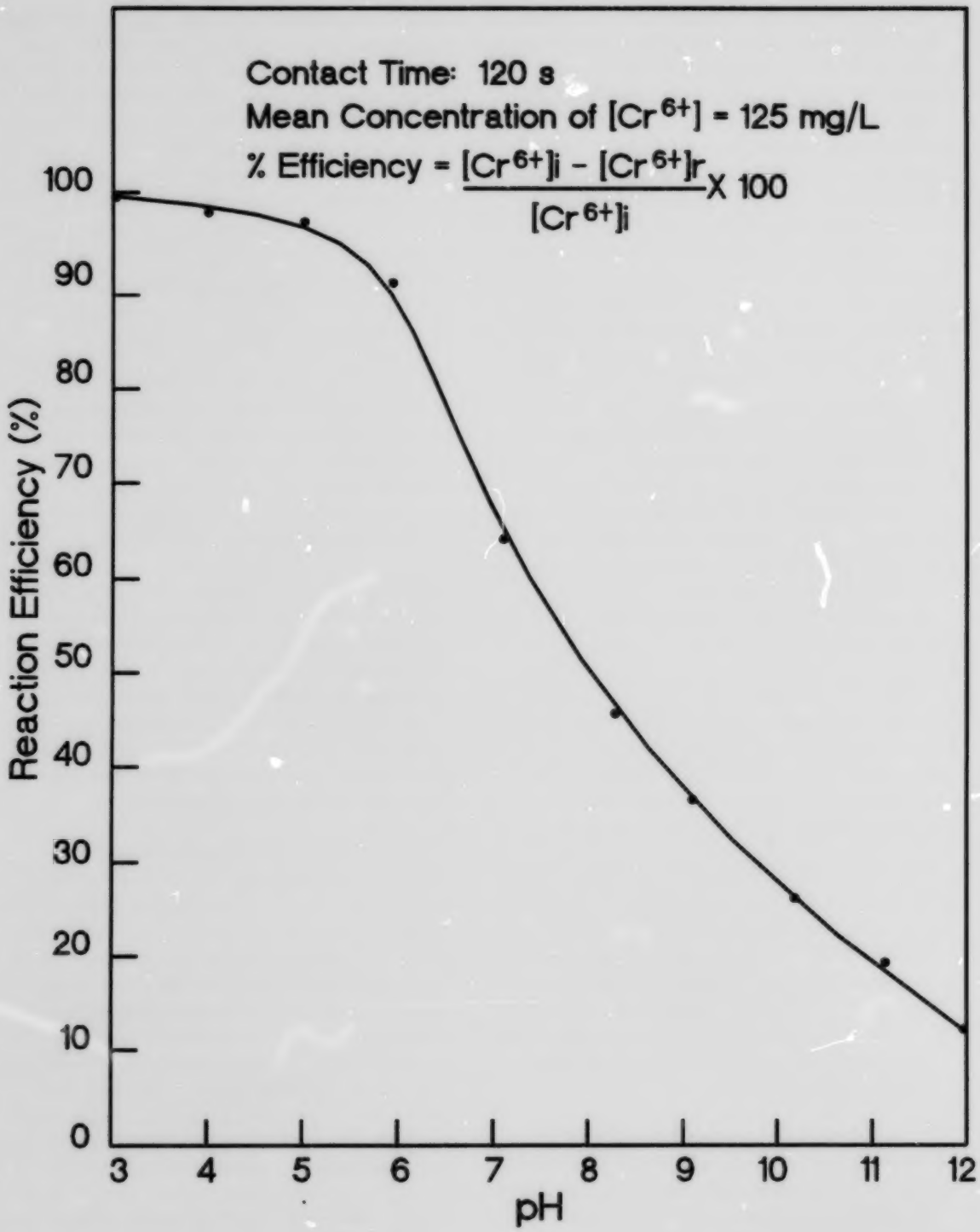


Figure 4 **Efficiency of the $(A^* + Cr^{6+}) \rightarrow (A^* - Cr)$ Reaction as a Function of pH**

anticipated level, the total mass of chromium extracted by the reactor was smaller than anticipated. In conclusion, it is difficult to determine, on the basis of the test results, the relative effects of the chromium concentration of the rinse waters on the capacity of the reaction system.

The results obtained from other technical studies are reproduced in Table 4 to demonstrate the versatility of the A* Compound, that is, its ability to treat other ionized metals present in rinse waters. The rinse waters from the finishing processes used at the Mont Hard plant contain hexavalent chromium, nickel, copper, zinc and free cyanide. A Thermonic system was installed at Mont Hard in early July 1988 to treat these waters. The system's total flow rate is 4 m^3/h. Analyses of the waters entering and leaving the reactor, as shown in Table 4, have verified the ability of the A* compound to treat several anionic species in the rinse waters simultaneously. The effect of temperature on the efficiency of the A* compound has not been determined. The reactivity of the A* compound has been established on the basis of laboratory and pilot tests conducted at Filochrome Inc. This reactivity, established at a mean value of 78%, indicates the proportion of the available compounds forming a stable chemical bond.

The same parameter of reactivity was measured again, this time under full-scale conditions, in the course of the demonstration at Filochrome Inc. A mean value of 70.3% was obtained for two saturation cycles with the same catalyst used under the same conditions at the plating facility. This value was determined by means of two methods of analysis: traditional chemical analysis, and X-ray spectrophotometry; enabling the reactivity rate to be measured accurately with a very high confidence level.

With chemical analysis, a value of 72.6% was obtained for the rate of conversion of active elements in the reaction system. The difference between chemical analysis and physical analysis is probably related to the homogeneity of the samples analysed, since the chemical analysis was based on three samples, each involving approximately one kilogram of deactivated reactant, in contrast to samples of a few milligrams each. In any event, the results obtained lead to the conclusion that the reaction rate of the chemical system used is slightly lower under industrial conditions than under laboratory conditions, as previously established.

Table 4 **Continuous Treatment of Rinse Effluent from the Mont Hard Plant (Flow Rate = 4 m^3/h)**

Date (d/m/y)	Pollutants (mg/L)									
	Chrome		Nickel		Copper		Zinc		Cyanide	
	In	Out	In	Out	In	Out	In	Out	In	Out
04 07 88	42.4	0.15	64.5	0.7	11.0	NA	1.7	NA	28.0	NA
12 07 88	12.9	0.13	48.5	0.49	15.0	NA	1.3	0.11	15.5	NA
29 07 88	25.0	NA	160.0	0.83	29.0	1.2	6.5	0.14	24.5	NA
05 07 88	48.1	NA	82.1	0.48	18.6	0.7	4.5	NA	31.5	NA
12 08 88	23.5	NA	70.4	0.64	29.4	1.1	1.3	NA	17.0	NA
23 08 88	56.1	NA	49.0	1.3	37.5	NA	2.6	0.17	13.5	NA
31 08 88	25.1	NA	107.8	0.56	28.6	1.7	0.87	0.35	21.5	NA
07 09 88	44.2	NA	48.2	0.7	15.4	7.4	1.7	NA	17.6	NA
20 09 88	12.9	0.13	65.4	0.49	11.0	0.1	1.3	0.31	1.65	NA
30 09 88	36.0	NA	102.5	0.25	62.1	0.28	2.6	NA	14.5	NA
06 10 88	26.0	NA	94.5	0.58	2.1	NA	4.5	0.2	4.5	NA
14 10 88	38.0	NA	39.0	0.8	37.5	0.26	3.4	NA	---	---
21 10 88	26.0	NA	58.0	0.8	150	0.65	2.5	NA	---	---
01 11 88	87.4	NA	55.0	0.2	1.8	0.3	0.3	NA	---	---
15 11 88	12.5	0.7	43.0	0.7	17.0	0.8	1.3	NA	1.8	NA
28 11 88	5.4	NA	17.0	0.1	24.5	0.2	1.2	0.10	16.0	NA

"NA" corresponds to a value < 0.1 mg/L

Section 6

Regeneration and Recycling Tests

Chromium recovery and regeneration of the A* complex are aspects of major importance. In fact, the ability of the process to achieve these results permits, on the environmental level, a considerable reduction in the discharge of toxic wastes, in addition to the recycling of the chemicals involved and recovery of a valuable metal.

The following results, obtained at the semi-pilot and laboratory scale, provide some indication of the potential offered by the process.

6.1 Chromium Recycling

As mentioned earlier, the mean reactivity rate or mean efficiency of the reaction (that is, the mass percentage of A* reacting) obtained in the tests is calculated at 70% in relation to the following chemical reaction:

$$\underline{s(A^*)}n + CrO_4^{=} + SO_4^{=} \rightarrow \underline{A\text{-}CrO_4} + \underline{A\text{-}SO_4} + \underline{sA^*}$$

Consequently, on completion of the hexavalent chromium fixation cycle, the following compounds are obtained as products of the reaction:

Reaction product	mass %
A - CrO_4	58.3
A - SO_4	17.7
sA*	24

Thus, in order to determine the profitability of the mass balance between reactivity (percentage of A* reacting) and recovery (percentage of chromium recovered), Figure 5 presents the mass balance obtained by X-ray fluorescence of the saturated product. Analysis of Figure 5 indicates that 68% of the mass of the reactant (efficiency) has fixed a mass of 26% hexavalent chromium, corresponding to 58% chromate (% CrO_3 recovered) and a mass of 5.9% sulphur, equivalent to a mass of 17.7% sulphate ions.

The acid treatment of the saturated product previously described permits the recovery of 450 to 550 g of chromium trioxide (CrO_3) per kilogram of solid obtained by treatment of the rinse waters.

The reaction of the saturated reactants in an acid medium is given by the following equation:

$$A\text{-}CrO_4 + A\text{-}SO_4 + sA^* + H_2SO_4 \rightarrow A\text{-}SO_4 + H_2CrO_4$$

The quantity of sulphuric acid used is determined by the quantity of chromium to be extracted in order to obtain a CrO_3/H_2SO_4 mass ratio equal to 150:1. Generally, the quantity of sulphuric acid averages 0.5 kg per kilogram of saturated reactant.

Table 5 shows the results obtained in different chromium recovery tests performed on different samples from the Filochrome Inc. water treatment system, at the pilot and demonstration levels.

The results obtained (Table 5) establish the mean value of hexavalent chromium recovered at 254 g per kilogram of saturated reactant, which is equivalent to recovering 488 g of chromium trioxide per kilogram of saturated materials treated with sulphuric acid.

6.2 Regeneration of the A Complex*

The solid cake obtained following filtration of the chromic acid solution contains the original reactant in sulphate form. This product of the chromium recovery process must be

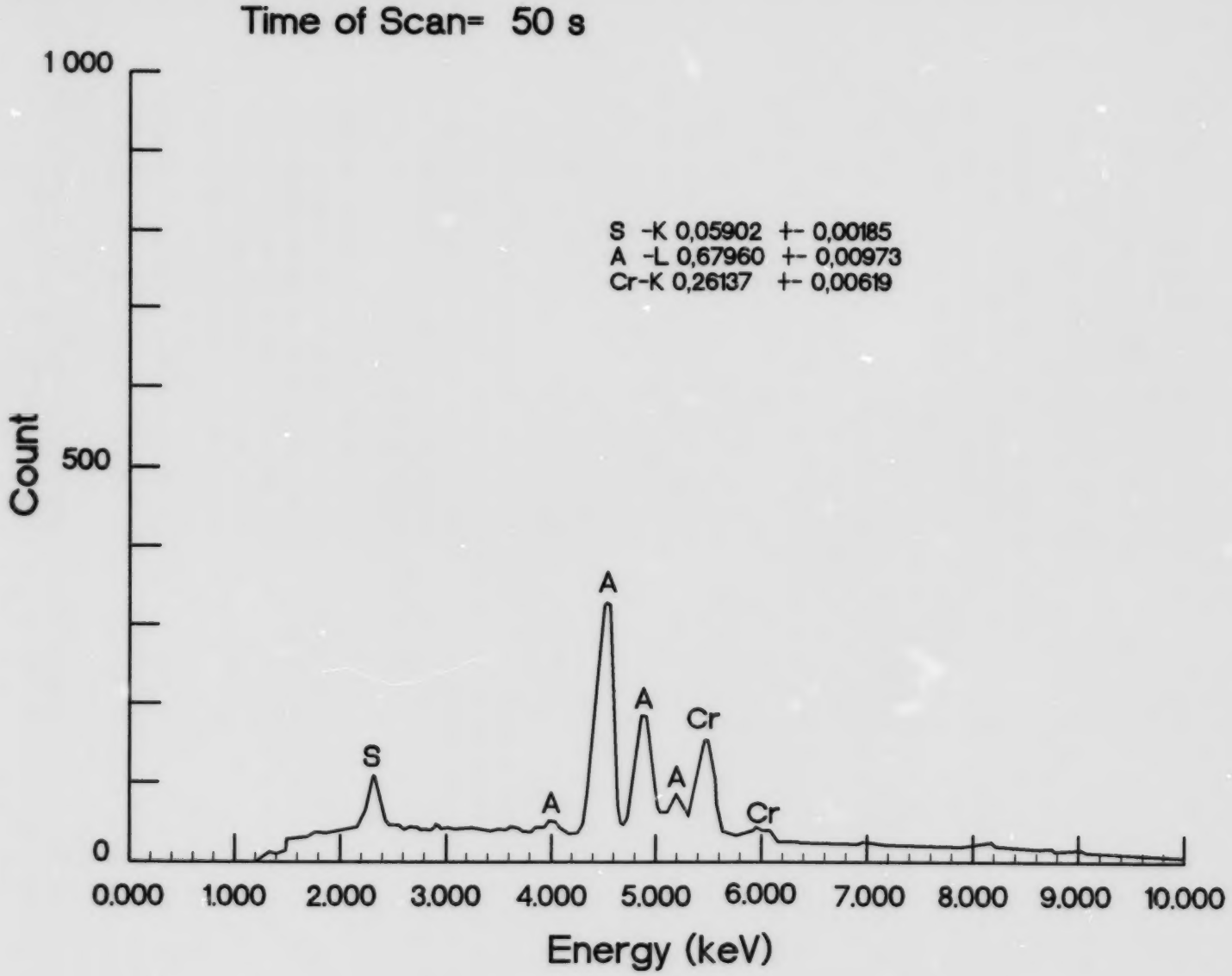


Figure 5 **Results of X-ray Spectroscopic Analysis of the Saturated Catalyst**

Table 5 Chromium Recovery

No.	Date of test (d/m/y)	Quantity used (g)	Quantity H_2SO_4 (mole)	A* recovered (g)	Cr^{6+} (g)	CrO_3 equivalent (g)
1	19 12 86	10.000	0.031	5.7125	2.819	5.42
2	07 01 87	5.003	0.024	2.7797	1.052	2.023
3	25 05 87	25.4126	0.083	16.4163	5.5663	10.7045
4	30 03 88	650.3184	3.149	441.740	169.078	325.15
5	25 02 88	1 000.000	4.905	688.1336	281.435	541.221
6	18 07 88	1 000.000	4 403	616.705	205.783	395.736
7	10 08 88	3 775.000	18.84	2642.3	1057.40	2032.70
8	04 11 88	1 000.000	4.875	683.26	256.37	493.19
9	02 12 88	10 000.000	48.1	674.800	286.200	5503.8
10	05 01 89	500.000	2.01	293.38	130.36	250.8

heat-treated to return the active element to a chemical form suitable for reuse in a second rinse-water treatment cycle for hexavalent chromium.

This chemical transformation takes place at high temperatures in two reaction stages. The first consists essentially of dewatering the sulphate salt formed. This is usually done at a temperature of 150°C to eliminate the dewaterable water and structural water. The second is designed to remove the sulphate radical from the molecular structure. The temperature necessary to break down the sulphate complex is slightly above 900°C. In order to identify the best equipment for this type of reaction, three types of furnaces were used: a traditional batch resistance furnace (property of LTEE, Shawinigan); a plasma arc furnace (property of IREQ, Varennes); and a gas furnace (property of Mont Hard, Boucherville).

The best results were obtained, of course, with the plasma arc torch, which, in addition to being extremely rapid, demonstrated very high efficiency and excellent product quality. The results obtained with the electric resistance furnace were excellent as well, although slightly inferior to those obtained with the plasma torch.

Spectrum analysis by comparative X-ray diffraction of the original reactant obtained by precipitation and that obtained by heat treatment with the plasma torch is shown in Figure 6. The spectral lines correspond to the original product, while the spectral bands correspond to the heat-treated product. In comparing the two spectrograms, the lines of the heat-treated products show a slight displacement towards wide angles in comparison to the lines of the original product. This deviation, which is constant throughout the entire spectrogram, is probably due to the presence of impurities in the crystalline structure of the heat-treated reactant. This effect, which is not cumulative with the number of cycles performed, is constant for all cycles.

The reactant obtained by calcination forms a very dense agglomerated product, ranging in granulometry from the size of a grain of sand to that of a tennis ball.

At the Quebec Mineral Research Centre, the calcined reactant was therefore crushed to different granulometries and laboratory tested to determine their efficiency in extracting chromium in relation to that of the original reactant on the one hand and to particle size on the other.

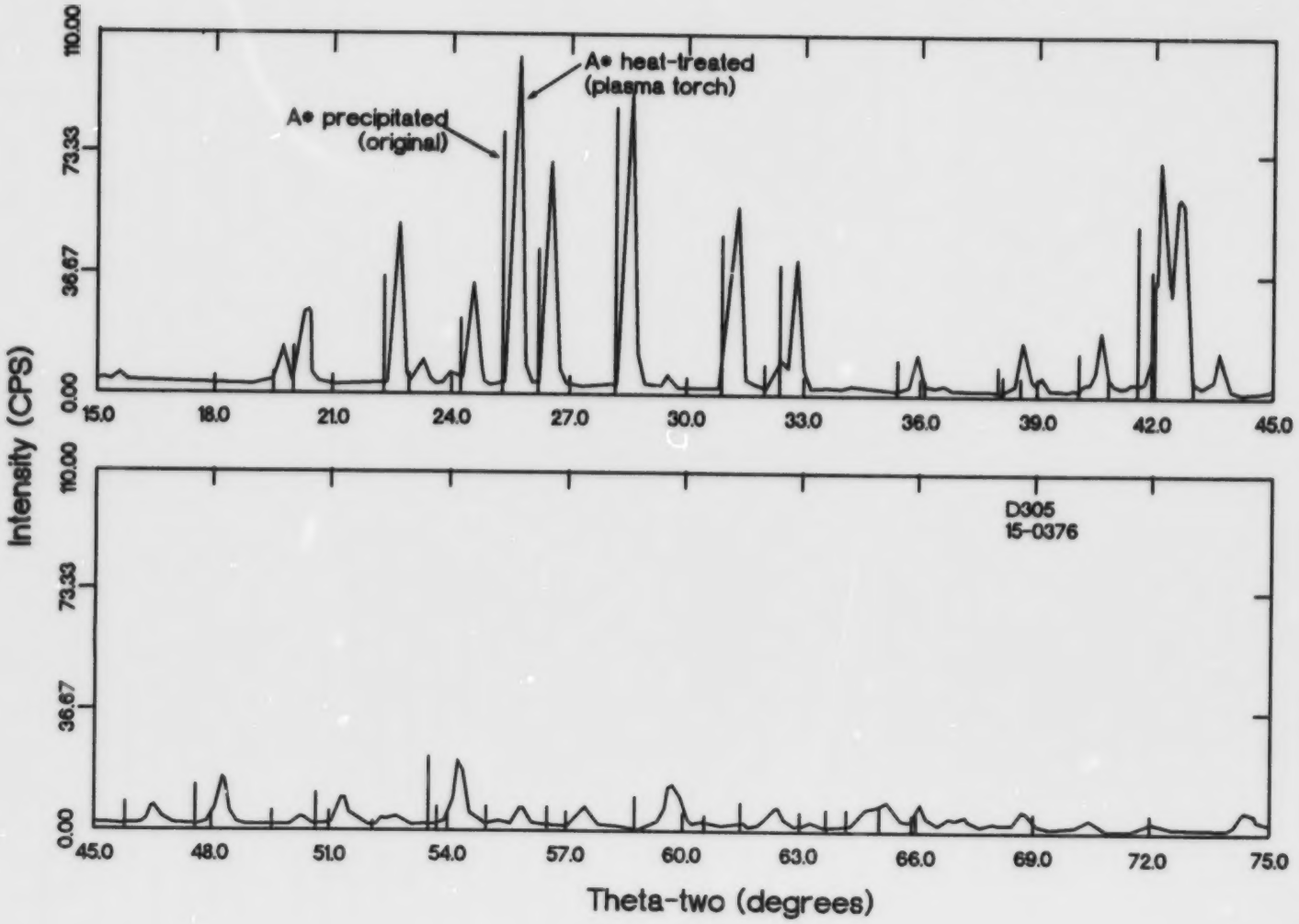


Figure 6 **Diffraction 11 - Comparison of Precipitated sA* and Heat-treated (recycled) sA***

6.3 Results

6.3.1 Quality of the Recovered Chromium

The quality of the recovered chromium was superior, or at least equivalent, to that of the commercially available product. The only source of potential contamination is the sulphuric acid used in the chemical treatment. In fact, as a result of the concentration of the CrO_3/H_2SO_4 solution, the impurities introduced by the addition of H_2SO_4 can be amplified by one order of magnitude. Since the CrO_3/SO^{-4} solution initially obtained was presumably concentrated by a factor of ten, prior to marketing, by means of vacuum evaporation, the product is again equivalent to the commercial product.

6.3.2 Quality of the Recovered A* Complex

All of the results obtained in the tests are presented in Figure 7. The original product is slightly more active initially (more rapid reaction), but this difference in reactivity gradually declines, disappearing after a contact time of ten minutes. Ten minutes is the period selected for residence time in the reactors. The graph indicates that the reactivity of the product is a function of particle size. In fact, the smaller the granulometry of the particles, the larger the contact surface, and the greater the solubility of the active ion.

Figure 8 presents the laboratory results comparing the initial reactant obtained by precipitation and the same reactant following recycling (that is, heat treatment). We observe the same phenomenon as shown in Figure 5, the result of a slight difference in reactivity or low contact time, gradually diminishing and disappearing completely after approximately ten minutes of contact.

6.4 Conclusions of the Recycling and Regeneration Tests

The results revealed in these tests tend to demonstrate, first, the efficiency of the process in treating contaminated waters and, in addition, the possibility of recovering and recycling the reactant and chromium in the form of chromic acid equivalent in quality to that available on the market today, at a cost to be determined on the demonstration scale. At the present time, the chromic acid recovered from the saturated reactants is being marketed entirely to a firm producing lead-chromate-based paint pigments. Tests are currently being conducted in collaboration with this firm, and the results obtained to date have proven extremely promising.

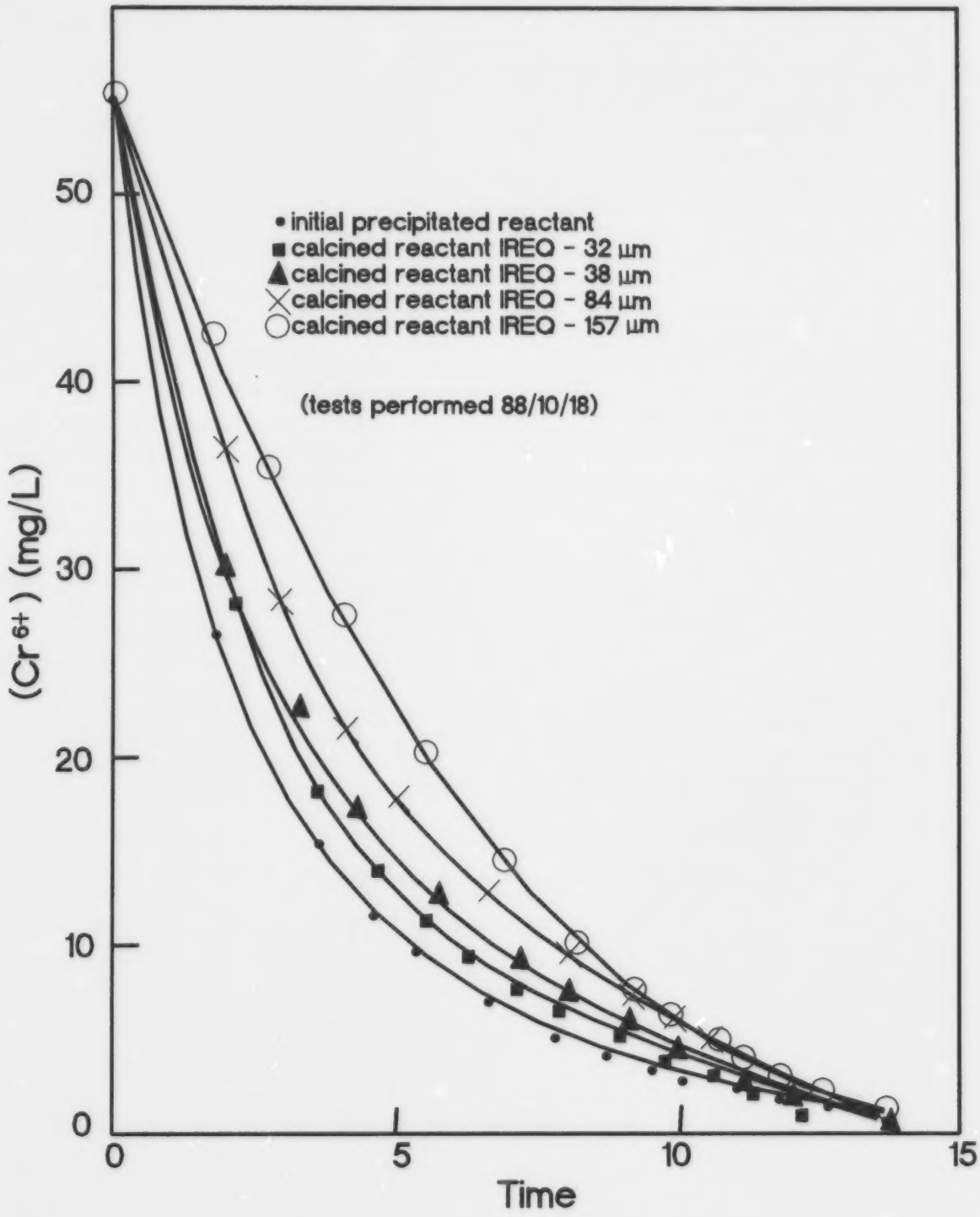


Figure 7 **Pilot Tests on Chromium Extraction/Reactivity of the Recycled Calcined Reactant (IREQ) in Relation to Particle Size**

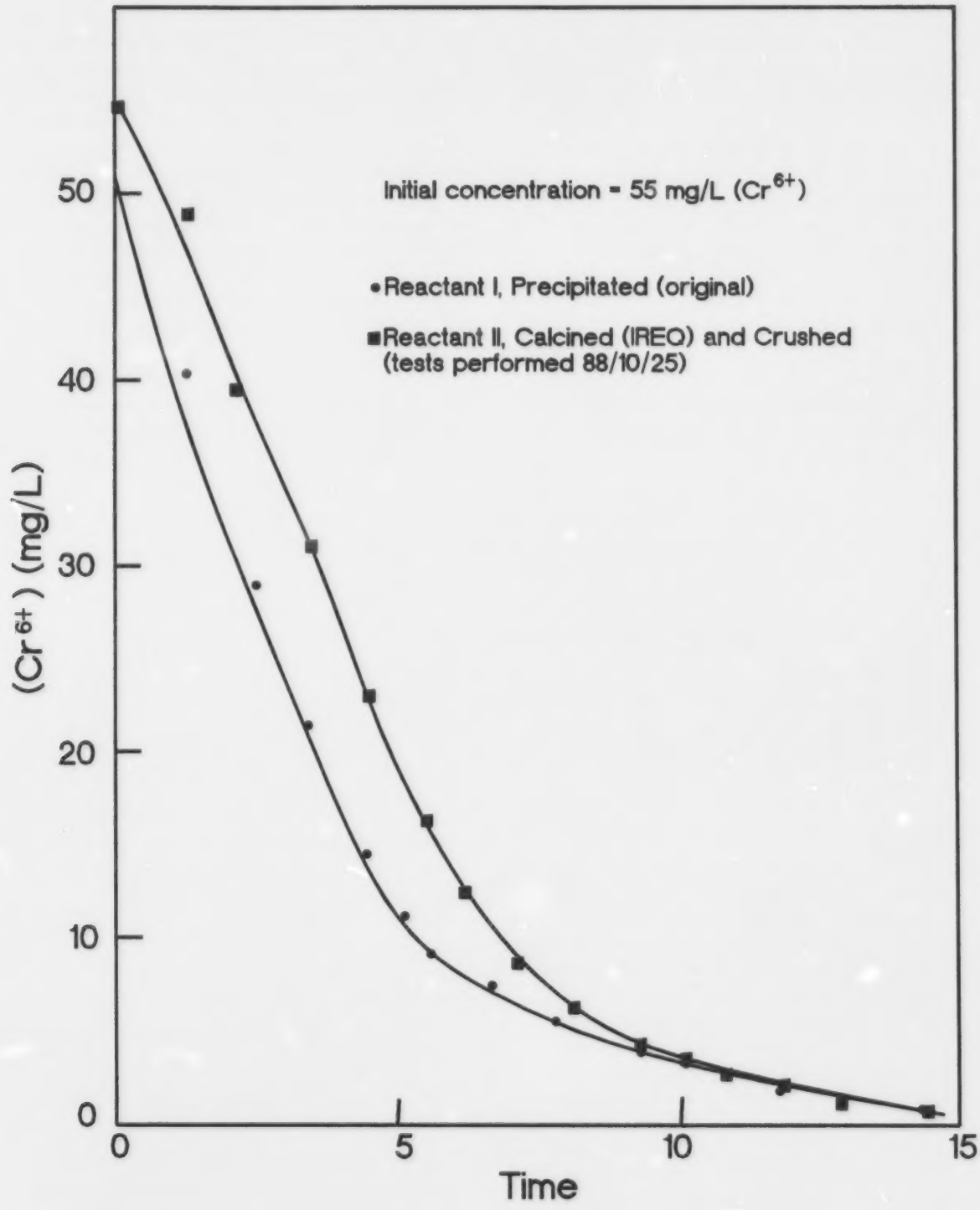


Figure 8 **Pilot Tests on Chromium Extraction/Comparative Reactivity of the Original Reactant and the Recycled Calcined Reactant**

Section 7

Conclusions

This large-scale test of a treatment unit for chromium extraction by the Thermonic process has made possible enormous advances in the adaptation of the process to large-scale continuous operation and in operation monitoring and control. In addition, this experiment has provided facts and data which permit preliminary estimates of the economic advantages, potential energy savings and potential environmental advantages.

7.1 Proposed Technology

The results obtained from monitoring of the Filochrome Inc. unit demonstrate the efficiency of the process. However, the technical problems encountered in the course of the study require careful examination.

7.1.1 Reactor

The first difficulty to be resolved involves supplying an efficient reactor. The existing reactor operates on the principle of fluidization. This type of operation is more complicated to control than other liquid-solid interaction methods, such as mechanical mixing. This system also requires equipment to keep the fluidized bed in the reactor, trap fine particles of the A* complex washed out of the reactor with the effluent, and backflush the filters to return these fine particles to the reactor. Other types of reactors could be considered, one of which, involving a homogeneous mixture phase, has been used successfully by a plating firm since May 1989.

7.1.2 Controller

Since the completion of the Filochrome Inc. project, development of the microcontroller has proceeded in accordance with the projected plan of development, involving the refinement of the microcontroller and the software for data acquisition, transmission, and processing. A prototype of this microprocessor has been in operation since December 1989 at the Mont Hard plant in Boucherville. This microprocessor is used to control and adjust the operation of the treatment unit. It also permits modem and telephone transmission of alarms and all operating states, and remote adjustment of the unit's operation. This is a very promising system for controlling and monitoring operation of the unit and thus for freeing industrialists from the additional workload created by the operation of a wastewater treatment unit.

7.1.3 Chromium Recovery and Recycling

The results of the laboratory tests are promising. However, these data must be verified on a larger scale to determine the economic prospects of the process and the savings due to recycling.

7.1.4 Recycling of the A Complex*

The recycling of the reactant must be assessed on a large scale in order to identify the best equipment for this type of reaction. Obviously, the plasma torch, which provided the best performance and a high-quality recycled product, is not economically feasible on a large scale in this situation. Other types of furnaces must be studied and assessed on a large scale.

7.1.5 Extraction and Recycling of Other Metals

Since the completion of the Filochrome Inc. project, a number of pilot units have been set up to treat other metals, including zinc, nickel, lead, iron, and copper. The results for the first months of operation of the Mont Hard unit are shown in Table 4. According to

these preliminary data, the process appears to be extremely promising in terms of environmental protection and metal recovery and recycling. However, before this product can be marketed, the technology must receive further testing in existing plants in order to identify the types of industrial wastewaters most appropriate for treatment, their chemico-physical characteristics and the compatibility of the Thermonic process with various industrial situations.

7.2 Economic Advantages

An economic comparison of the traditional chromium treatment, involving reduction and precipitation, and a Thermonic treatment unit has been performed. The traditional treatment involves the following stages: reduction of the chromium by means of bisulphite and reduction of the pH to 2.5, neutralization of the waters and precipitation of chromium hydroxides, flocculation and settling of precipitated hydroxides and, finally, dewatering of the resultant sludge in a filter press.

The Thermonic treatment unit requires less, and smaller, equipment. It consists of the treatment reactor mounted on a baseplate together with the pumps, piping, and controls. The area required for such a unit is also smaller.

The units require servicing, recovery of the saturated reactant, and replacement with a regenerated reactant every four weeks. This involves removal of the saturated catalyst from the customer's treatment unit by means of a vacuum pump and its replacement with a regenerated catalyst. Regeneration and chromium recovery will be handled at the Thermonic plant. Work is currently underway on the regeneration and chromium recovery process.

Detailed capital and operating costs are shown in Tables 6 and 7, and an economic comparison of the two processes is presented in Table 8.

7.3 Environmental Protection

The traditional processes used for the treatment of plating wastewaters are costly and do not normally meet the required standards for effluents. In addition, the sludges produced by existing techniques are hazardous and must be disposed of in an approved facility.

The Thermonic technology offers a new solution for the treatment, recovery, and recycling of heavy metals from plating effluents. If this process can be commercially developed, its advantages, including low cost, ease of operation, lack of chemicals, elimination of toxic sludge, recovery and reuse of metals and recycling and reuse of water in plating shops, will guarantee its use by the industry, thus ensuring greater protection of the environment.

Table 6 Traditional Treatment

Mean flow rate: 10 g/min = 2.3 m^3/h
Design flow rate: 25 g/min = 5.7 m^3/h
Cr concentration: 200 ppm
Operating conditions: 16 h/d, 5 d/wk
Total Cr: 1766 kg/yr, 48 wk/yr, 8 832 m^3/yr

Operating Costs

Chemicals :		
Acid	6 530 kg/yr at $0.50/kg	$ 3 265/yr
Bisulphite	8 832 kg/yr at $0.75/kg	$ 6 624/yr
Soda	16 000 kg/yr at $0.50/kg	$ 8 000/yr
Flocculant	50 kg/yr at $10/kg	$ 500/yr
Sludge	18 t/yr at $500/t (Stablex)	$ 9 000/yr
Labour	1 040 h/yr at $15/h	$ 15 600/yr
Repairs, maintenance		$ 5 000/yr
Analysis, monitoring		$ 800/yr
	Total Annual Cost	$ 48 789/yr

Capital Costs

Chromium extraction	$ 20 000
Neutralization	$ 15 000
Settling	$ 45 000
Filter press	$ 25 000
Controls	$ 20 000
Installations	$ 50 000
Buildings	$ 25 000
Miscellaneous	$ 10 000
Total Cost	$210 000

Table 7 Thermonic Treatment

Mean flow rate: 10 g/min = 2.3 m^3/h
Design flow rate: 25 g/min = 5.7 m^3/h
Cr concentration: 200 ppm
Operating conditions: 16 h/d, 5 d/wk
Total Cr: 1766 kg/yr, 48 wk/yr, 8 832 m^3/yr

Operating Costs

Catalyst	$ 7 791/yr
Regeneration and chromium recovery	$ 18 000/yr
Drainage/transportation without sludge	$ 4 800/yr
Periodic maintenance	$ 12 100/yr
Repairs, maintenance	$ 6 000/yr
Analysis, monitoring	$ 800/yr
Value of recovered chromium	($ 13 056/yr)
Total Annual Cost	$ 36 435/yr

Capital Costs

Reactor	
Controls	
Installations	
Building site	
Total Cost, Thermonic Unit	$ 98 400

Table 8 Economic Comparison

	Traditional treatment	Thermonic
Capital costs	$210 000	$ 98 400
Annual operating costs	$ 48 789	$ 36 435
Annual fixed costs		
Depreciation (10% of capital)	$ 21 000	$ 9 840
Amortization (18% interest)	$ 25 960	$ 12 164
Total annual cost	$ 95 749	$ 58 439

Section 8

Recommendations

The Thermonic process must be improved before it is marketed. The system's reliability and capacity must be verified under various conditions, as follows:

1. Construction of a portable full-scale pilot unit to study different variables under operating conditions similar to those found in industry. In addition, this unit could be transported to various sites for adjustment of the design to meet the needs of firms with specific problems.

2. Construction of a pilot plant to study and permit the recovery and recycling of heavy metals and of the A* compound. This could be located near an industrial centre and would serve to demonstrate that the regenerated chemicals are equivalent in quality to the initial products and that the recovered metals are of commercial quality and suitable for reuse by local industry.

3. Demonstration of the economic viability of the Thermonic process at three levels:

   i) in comparison with the traditional techniques applicable to the firms or types of effluents considered;

   ii) in terms of the return on investment; and

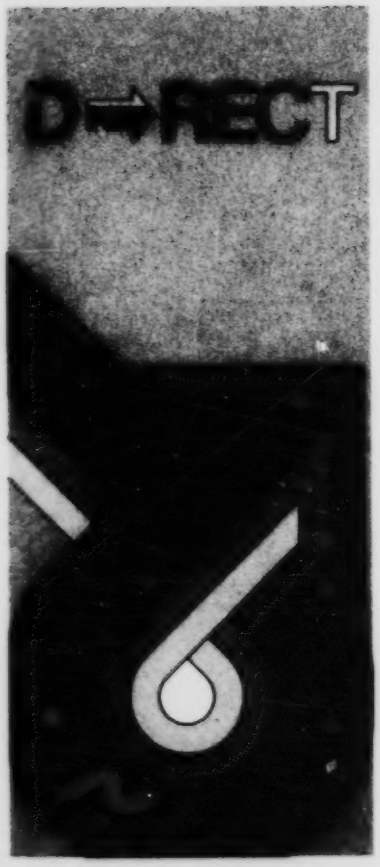
   iii) in terms of the commercial quality of the recovered products.

References

Black, J.W., *Scale-up of the IREQ Plating Waste Treatment Process*, BBC Engineering & Research Ltd., Markham, Ontario (December, 1986).

Julien, A., *Problèmes de fonctionnement du système d'élimination des métaux lourds*, Tecsult Consultants Inc., Montreal, Quebec (July, 1988).

Série de la Protection de l'environnement



Élimination et récupération du chrome à l'atelier de traitement de surface-Thermonic Inc.

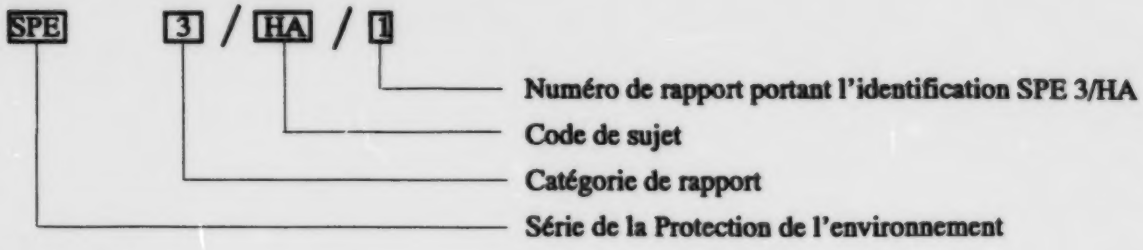
Rapport SPE 3/SF/1
Décembre 1990

Canada

Environnement Canada Environment Canada

SÉRIE DE LA PROTECTION DE L'ENVIRONNEMENT

Exemple de numérotation :



Catégories

1 Règlements/Lignes directrices/ Codes de pratiques
2 Évaluation des problèmes et options de contrôle
3 Recherche et développement technologique
4 Revues de la documentation
5 Inventaires, examens et enquêtes
6 Évaluations des impacts sociaux, économiques et environnementaux
7 Surveillance
8 Propositions, analyses et énoncés de principes généraux
9 Guides

Sujets

AG Agriculture
AN Technologie anaérobie
AP Polluants atmosphériques
AT Toxicité aquatique
CC Produits chimiques commerciaux
CE Consommateurs et environnement
CI Industries chimiques
FA Activités fédérales
FP Traitement des aliments
HA Déchets dangereux
IC Chimie inorganique
MA Pollution marine
MM Exploitation minière et traitement des minéraux
NR Régions du Nord et rurales
PF Papier et fibres
PG Production d'électricité
PN Pétrole et gaz naturel
RA Réfrigération et climatisation
RM Méthodes de référence
SF Traitements de surface
SP Déversements de pétrole et de produits chimiques
SRM Méthodes de référence normalisées
TS Systèmes de transport
TX Textiles
UP Pollution urbaine
WP Protection/préservation du bois

Des sujets et des codes additionnels sont introduits au besoin. On peut obtenir une liste des publications de la SPE en s'adressant aux Publications de la Protection de l'environnement, Conservation et Protection, Environnement Canada, Ottawa (Ontario) K1A 0H3.

Cette publication est imprimée sur du papier contenant des rebuts recyclés.

Élimination et récupération du chrome à l'atelier de traitement de surface-Thermonic Inc.

par

Thermonic Inc.
7845, rue Bombardier
Anjou (Québec)
H1J 2L2

pour la

Direction du développement technologique
Protection de l'environnement
Conservation et Protection
Environnement Canada

Ce projet a été réalisé en vertu du Programme de création et de démonstration de techniques de conservation des ressources et de l'énergie.

Rapport SPE 3/SF/1
Décembre 1990

Données de catalogage avant publication (Canada)

Thermonic Inc.

Élimination et récupération du chrome à l'atelier de traitement de surface

(Rapport ; SPE 3/SF/1)
Texte en français et en anglais disposé tête-bêche.
Titre de la p. de t. addit.: Recovery of chromium from plating shop wastewaters.
Comprend des références bibliographiques.
ISBN 0-662-58099-7
N° de cat. MAS En49-20/3-1

1. Chromage -- Déchets -- Élimination. 2. Eaux usées -- Épuration -- Déchromatation. 3. Déchets dangereux -- Canada. I. Canada. Direction du développement technologique et des services techniques. II. Canada. Environnement Canada. III. Titre. IV. Coll.: Rapport (Canada. Environnement Canada) ; SPE 3/SF/1.

TD899.M43T43 1990 363.72'8 C91-098518-9F

© Ministre des Approvisionnements et Services Canada 1990
No de catalogue En 49-20/3-1F
ISBN 0-662-58099-7
IMPRIMERIE BEAUREGARD LIMITÉE

Avis de révision

Le présent rapport a été revu par la Direction du développement technologique d'Environnement Canada, qui en a approuvé la publication. Cette approbation ne signifie pas nécessairement que le contenu soit conforme aux vues et aux politiques d'Environnement Canada. Toute mention d'une marque déposée ou d'un produit commercial ne constitue nullement une recommandation de la part d'Environnement Canada.

Commentaires

Les personnes qui désirent faire part de leurs commentaires sur la teneur du présent rapport sont priées de les adresser à :

A. Ross
Direction du développement technologique
Conservation et Protection
Environnement Canada
Ottawa (Ontario)
K1A 0H3

Résumé

L'objectif de ce projet était de vérifier à l'échelle industrielle la validité d'une nouvelle technologie d'élimination et de récupération du chrome hexavalent contenu dans les eaux de rinçage provenant d'une unité de placage.

Le projet a été réalisé en trois étapes :

- *essais de laboratoire et conception;*
- *fabrication et installation;*
- *opération.*

Les résultats de la première étape ont servi à quantifier les paramètres réactionnels, tels que la réactivité, le temps de contact et la vitesse de fluidisation, nécessaires à la conception du réacteur et aux éléments périphériques essentiels au procédé.

La deuxième étape, la construction, nous a permis d'établir une liste exhaustive de composantes du procédé et, par soumission, d'interagir avec les différents fournisseurs afin de normaliser, dans la mesure du possible, toutes les pièces d'équipement et d'évaluer le coût d'une unité réactionnelle type. Parallèlement à la construction du réacteur, Filochrome Inc. a aménagé un site de traitement afin d'accommoder l'unité réactionnelle.

Enfin, la troisième étape, consacrée exclusivement à la mise en service et à l'opération du procédé à l'échelle industrielle, nous a permis d'identifier certains problèmes techniques.

Table des matières

Résumé v
Liste des figures ix
Liste des tableaux x
Remerciements xi

Section 1
Introduction 1

Section 2
Description du système proposé 2

Section 3
Étendue du projet 4

Section 4
Description de l'usine de placage 5

Section 5
Essais d'élimination du chrome 6
5.1 Traitement en laboratoire 6
5.1.1 Conditions expérimentales 6
5.1.2 Résultats 6
5.1.3 Conclusions des essais en laboratoire 8
5.2 Essais pilotes 8
5.2.1 Conditions expérimentales 8
5.2.2 Résultats 11
5.2.3 Conclusions des essais pilotes 11
5.3 Essais à grande échelle - Filochrome Inc. 11
5.3.1 Usine de traitement 11
5.3.2 Opération du système de traitement 14
5.3.3 Résultats 14
5.3.4 Rendement des équipements 14
5.3.5 Conclusions des essais 15

Section 6
Essais de régénération et recyclage 21
6.1 Recyclage du chrome 21
6.2 Régénération du complexe A* 23
6.3 Résultats 25
6.3.1 Qualité du chrome récupéré 25
6.3.2 Qualité du complexe A* récupéré 25
6.4 Conclusions des essais de recyclage et de régénération 25

Section 7
Conclusions **28**
7.1 Technique proposée **28**
7.1.1 Le réacteur **28**
7.1.2 Le contrôleur **28**
7.1.3 La récupération et le recyclage du chrome **28**
7.1.4 Le recyclage du complexe A* **28**
7.1.5 L'enlèvement et le recyclage d'autres métaux **29**
7.2 Avantages économiques **29**
7.3 Protection de l'environnement **29**

Section 8
Recommandations **32**

Références **33**

Liste des figures

1 Essais en laboratoire par réaction de surface de type (solution chromique) : $A^* + Cr^{6+} \rightarrow (A - Cr)$ 7

2 Essais en laboratoire par réaction de surface de type (effluent) $A^* + Cr^{6+} \rightarrow (A - Cr)$ 9

3 Usine de traitement de Filochrome Inc. 10

4 Efficacité de la réaction de surface en fonction du pH $(A^* + Cr^{6+}) \rightarrow (A^* - Cr)$ 18

5 Résultats d'analyse par spectroscopie aux rayons X sur le catalyseur saturé 22

6 Diffraction 11 - Comparaison entre sA* précipité et sA* traité thermiquement (recyclé) 24

7 Essais pilotes d'élimination du chrome/La réactivité du réactif calciné recyclé (IREQ) par rapport à la dimension des particules 26

8 Essais pilotes d'élimination du chrome/La réactivité comparative entre le réactif original et le réactif recyclé par calcination 27

Liste des tableaux

1 Rinçage du chrome (Cr^{6+}) - Un cycle d'opération de Filochrome Inc. 5

2 Essais pilotes - Traitement en continu de l'effluent de rinçage de la ligne de chrome chez Filochrome Inc. 13

3 Traitement en continu de l'effluent de rinçage de la ligne de chrome chez Filochrome Inc. 16

4 Traitement en continu de l'effluent de rinçage, industrie Mont Hard 20

5 Récupération du chrome 23

6 Traitement traditionnel 30

7 Traitement Thermonic 31

8 Comparaison économique 31

Remerciements

Un tel projet n'aurait pu être réalisé sans divers intervenants. Nous profitons de l'occasion pour remercier les ministères de l'Environnement du Canada et du Québec de leur contribution financière et de leur appui. De plus, nous tenons à remercier Hydro-Québec, représenté par son Institut de recherche, de son importante aide financière initiale et de l'accès à ses équipements et appareils scientifiques durant la réalisation du projet.

Nous exprimons également notre reconnaissance à Filochrome Inc., surtout à MM. Léon Lefebvre et Paul Malo, pour leur contribution exemplaire, leur grande compréhension et leur soutien indéfectible. Enfin, nous remercions les employés de la Compagnie N.D.E. Lab., responsables de l'automatisme du procédé, de leur collaboration sans relâche et de leur professionnalisme.

Section 1

Introduction

L'élimination du chrome contenu dans les eaux usées industrielles représente un problème sérieux, car il est maintenant illégal au Québec de déverser dans les égouts municipaux des effluents industriels contenant plus de 5 ppm de chrome et dans les égouts pluviaux des effluents contenant plus de 1 ppm de chrome.

Le chrome peut être éliminé de diverses façons plus ou moins efficaces. La méthode généralement utilisée, reconnue par plusieurs organismes environnementaux, consiste à réduire le chrome hexavalent en trivalent en milieu acide (pH-2) par un agent chimique réducteur (métabisulfite de sodium, sulfate ferreux, etc.). Après réduction, la solution est neutralisée à l'aide d'une solution alcaline (hydroxyde de sodium (NaOH), oxyde de calcium (CaO)) jusqu'à un pH de 8. À ce stade, le chrome précipite et peut ensuite être floculé et clarifié pour former une boue métallique.

Cette méthode nécessite des équipements nombreux, encombrants et onéreux, l'emploi de produits chimiques de nature toxique et dangereuse et la présence d'une main-d'oeuvre spécialisée. Enfin, cette technique engendre des résidus (boue métallique) toxiques et souvent réactifs qui, en plus d'être coûteux à éliminer, constituent un danger majeur et permanent pour l'environnement.

D'autres méthodes peuvent être utilisées : les résines échangeuses d'ions, la précipitation, la réduction, l'ozonation et l'électrodéposition. Elles présentent aussi des limitations sérieuses, telles que le coût excessif, l'inefficacité, la formation de résidus toxiques ou le maintien d'une main-d'oeuvre spécialisée.

Une technologie innovatrice offrant plusieurs avantages potentiels pour traiter les eaux usées industrielles contaminées avec du chrome a été étudiée à l'Institut de recherche d'Hydro-Québec et développée par Thermonic Inc. Elle est moins complexe que les systèmes actuels, ne génère pas de boues toxiques et permet la récupération et la réutilisation des résidus chimiques. Comme ce système ne produit pas de boues toxiques devant être éliminées, il représente une économie directe d'énergie pour l'industrie. Si on considère le nombre d'usines de placage existant au Canada (environ 600), il devient évident que l'économie d'énergie au Canada pourrait être importante. De plus, la récupération du chrome des eaux usées industrielles et sa réutilisation par l'industrie entraînent des économies indirectes d'énergie. Il est bien reconnu que le recyclage et la réutilisation des métaux pour une production secondaire sont de quatre à cinq fois plus efficaces du point de vue de la consommation d'énergie que la production primaire des métaux réalisée en exploitant et en fondant les minerais.

La recherche et le développement de cette nouvelle technologie, décrits dans le présent rapport, ont pour objet de vérifier chacune des caractéristiques mentionnées ci-dessus sur une installation à grande échelle dans un atelier de placage de chrome et de déterminer la rentabilité du système proposé.

Section 2

Description du système proposé

Le procédé proposé comprend deux étapes de traitement : l'enlèvement du chrome des effluents et la récupération du chrome. L'enlèvement fait appel à un composite inorganique ayant une grande affinité pour les ions de chrome en solution. Il s'agit d'un procédé d'interaction «liquide/solide» utilisant un réacteur à lit fluidisé pour permettre par simple mélange l'enlèvement du chrome hexavalent des effluents de procédés industriels. Ce procédé se fait en continu et ne requiert aucune réduction préalable du chrome. Cette nouvelle forme d'élimination du chrome présente les caractéristiques suivantes :

- opération simple;
- produits chimiques dangereux en petite quantité;
- achat et opération peu coûteux;
- absence de résidus dangereux;
- personnel non spécialisé.

Une comparaison du nouveau type de traitement à la méthode traditionnelle utilisée dans l'industrie du placage fait ressortir la simplicité de la nouvelle technique :

Traitement traditionnel physico-chimique	Traitement proposé
Étapes	
1. Ajustement du pH	1. Interaction liquide/solide
2. Réduction de Cr^{6+} à Cr^{3+}	2. Clarification
3. Neutralisation	3. Transport du composé chimique pour la récupération à l'usine centrale
4. Précipitation	
5. Floculation/clarification	
6. Filtration	
7. Transport des boues	
8. Élimination des boues	
Produits chimiques requis	
1. H_2SO_4	1. Nouveau composite inorganique
2. SO_2 (ou $NaHSO_3$ ou $Na_2S_2O_5$)	2. Solution acide (H_2SO_4)
3. Alcalins	
4. Floculants	

La réaction chimique en vue de diminuer le chrome hexavalent des eaux usées provenant des usines de placage peut être illustrée par l'équation suivante :

$$s(A^*)n + CrO_4 + SO_4 \rightarrow \underline{sA^*} + \underline{A - CrO_4} + \underline{A\text{-}SO_4}$$

s(A*)n représente le nouveau composite inorganique; CrO_4 et SO_4 correspondent aux ions dissous présents dans les eaux usées. Les paramètres les plus importants dans cette équation sont :

- la réactivité;
- la capacité de réaction;
- le temps de contact.

La réactivité concerne le niveau de concentration maximal de chrome hexavalent pouvant être traité grâce au procédé. Spécifiquement, les normes gouvernementales de rejets acceptables après le traitement doivent être atteintes.

Le deuxième paramètre, la capacité de réaction, indique la vitesse à laquelle le système réactionnel s'équilibre, c'est-à-dire la vitesse à laquelle le réactif A* s'hydrolyse et atteint sa pleine efficacité.

Finalement, le temps de contact nécessaire à la réaction est basé sur des considérations de cinétique chimique et sur les phénomènes de transport des espèces ioniques. Ce paramètre dicte la grandeur du réacteur, aussi bien que le débit en fonction d'un volume donné et, par conséquent, la vitesse de fluidisation correspondant à ce débit.

Les produits chimiques de la réaction mentionnée ci-dessus (A-CrO_4 et A-SO_4) doivent être extraits du réacteur et transportés à une usine centrale où l'on peut récupérer le chrome et le composite A*. L'étape de récupération du procédé proposé comporte la séparation et la récupération du chrome et du composite A* des produits de la réaction. Pour atteindre les résultats désirés, les produits de la réaction sont traités avec de l'acide, H_2SO_4. La réaction est donnée par l'équation suivante :

$$sA^* + \underline{A - CrO_4} + \underline{A - SO_4} + H_2SO_4 \rightarrow \underline{A - SO_4} + H_2CrO_4$$

La solution H_2CrO_4, constituée d'acide chromique (CrO_3) et d'un peu d'acide sulfurique, doit être traitée jusqu'à l'obtention d'une concentration commerciale en CrO_3. Le gâteau solide obtenu après filtration de la solution d'acide chromique contient le réactif original transformé en sulfate. Ce produit, résultant de la récupération du chrome, doit être traité thermiquement afin de retrouver l'élément actif sous une forme chimique propre à sa réutilisation dans un deuxième cycle de traitement du chrome hexavalent des eaux de rinçage. Cette transformation chimique est réalisée à température élevée en deux étapes réactionnelles. La première consiste à déshydrater le sel de sulfate formé et s'effectue normalement à une température de 150 °C. La deuxième étape a pour objet d'éliminer le radical sulfate de la structure moléculaire. La température nécessaire pour décomplexer le sulfate s'approche de 1 000 °C. La réaction se traduit par l'équation suivante :

$$\underline{H_2O : (A - SO_4)} \xrightarrow{150\,^\circ C} \underline{A - SO_4} \xrightarrow{1\,000\,^\circ C} \underline{s - A^*} + SO_2$$

La simplicité du procédé indique que le chrome et le complexe A* peuvent être récupérés facilement sans trop de frais.

Section 3

Étendue du projet

Le projet a été réalisé principalement en trois étapes :

- essais en laboratoire (enlèvement et récupération);
- essais pilotes (enlèvement);
- essais à grande échelle (enlèvement).

Les résultats de la première étape ont servi à quantifier les paramètres nécessaires à la conception du réacteur et les éléments périphériques essentiels au procédé. Les essais pilotes ont suivi afin de vérifier tous les paramètres établis en laboratoire. Un procédé pilote a été installé à l'atelier de placage Filochrome Inc. et a fonctionné pendant quatre jours. Les résultats obtenus ont servi au dimensionnement d'un système de traitement industriel. Cette étape finale a été effectuée entre les mois de février et de juin 1988. Afin d'optimaliser le fonctionnement des réacteurs, un contrôleur logique a été mis au point et évalué.

La phase de récupération a été complétée en laboratoire seulement. Il n'a pas été possible de faire des essais de récupération à plus grande échelle pendant le projet à cause des restrictions de temps. Les données du laboratoire, ainsi que des recommandations sur l'avenir de cette technologie, ont été présentées dans le rapport.

Thermonic Inc. était notamment responsable de la prise d'échantillons, des analyses chimiques et de l'interprétation des données pendant le projet.

Section 4

Description de l'usine de placage

Les effluents traités par cette nouvelle technologie et faisant l'objet du présent rapport provenaient de la ligne de placage de Filochrome Inc. de Joliette, au Québec. Dans la partie chromate de cette ligne, les pièces à traiter sont constituées de plaques de grosses tiges soudées comme celles utilisées dans les réfrigérateurs ou pour la construction des chariots de supermarchés.

Les effluents provenant de la ligne de chrome sont ceux du rinçage en double cascade. Au tout début du projet afin de bien quantifier l'évolution de la concentration du chrome, un échantillonnage des rinçages de chrome sur une base horaire pour la durée d'un cycle d'opération quotidien a été complété. Les résultats tirés de cette campagne d'échantillonnage sont présentés au tableau 1.

Tableau 1 Rinçage du chrome (Cr^{6+}) - Un cycle d'opération de Filochrome Inc.

Heure	Concentration (mg/L)
09:00	96
10:00	86
11:00	78
12:00	76
13:00	68
14:00	83
15:00	108
16:00	102
17:00	113
18:00	104
19:00	125
20:00	114
21:00	97
22:00	86
23:00	74

Concentration moyenne (Cr^{6+}) : 90 mg/L
Débit hydraulique moyen : 2,2 m^3/h
Amplitude du pH : 3-5

Section 5

Essais d'élimination du chrome

5.1 Traitement en laboratoire

Suite à l'évaluation chimique des effluents de rinçage de la ligne de placage au chrome, une série d'essais ont été faits sur des échantillons d'eaux usées provenant de Filochrome Inc. ou des échantillons d'eau reconstituée à l'aide de sel de chrome.

Ces essais en laboratoire, en plus de montrer leur efficacité à diminuer le chrome hexavalent, ont servi à préciser les paramètres cinétiques du procédé présenté à la section 2. D'autres paramètres reliés surtout à la granulométrie ont été étudiés. Ce sont la réactivité du réactif en fonction de la grosseur des particules et l'évolution de la granulométrie des particules en fonction de la période d'utilisation en milieu réactionnel (à l'achèvement de la réaction).

5.1.1 Conditions expérimentales

Les conditions expérimentales en laboratoire pour établir les résultats désirés étaient celles présentées dans la partie inférieure de cette page.

5.1.2 Résultats

La vitesse à laquelle le système réactionnel Cr^{6+}/A^* s'équilibre (ou la capacité de réaction) pendant l'essai 1 au laboratoire est montrée à la figure 1. On peut observer une approche exponentielle de l'équilibre du système sur une certaine période de temps avant que le système atteigne sa pleine efficacité. Cette figure ne révèle pas une saturation lente et progressive, mais plutôt une saturation brusque et soudaine.

La quantité totale de chrome hexavalent (Cr^{6+}) traitée pendant cet essai était de 89,6 g. Le taux de réactivité peut s'établir comme suit :

Conditions expérimentales	Essai 1	Essai 2
Quantité de réactif utilisée :	115 g	25 kg
Volume de solution chromique traité :	2 800 L	384 615 L
Concentration de la solution chromique :	32 mg/L	65 mg/L
Débit moyen :	250 mL/min	13,6 L/min
Temps de résidence moyen :	20 min	10 min

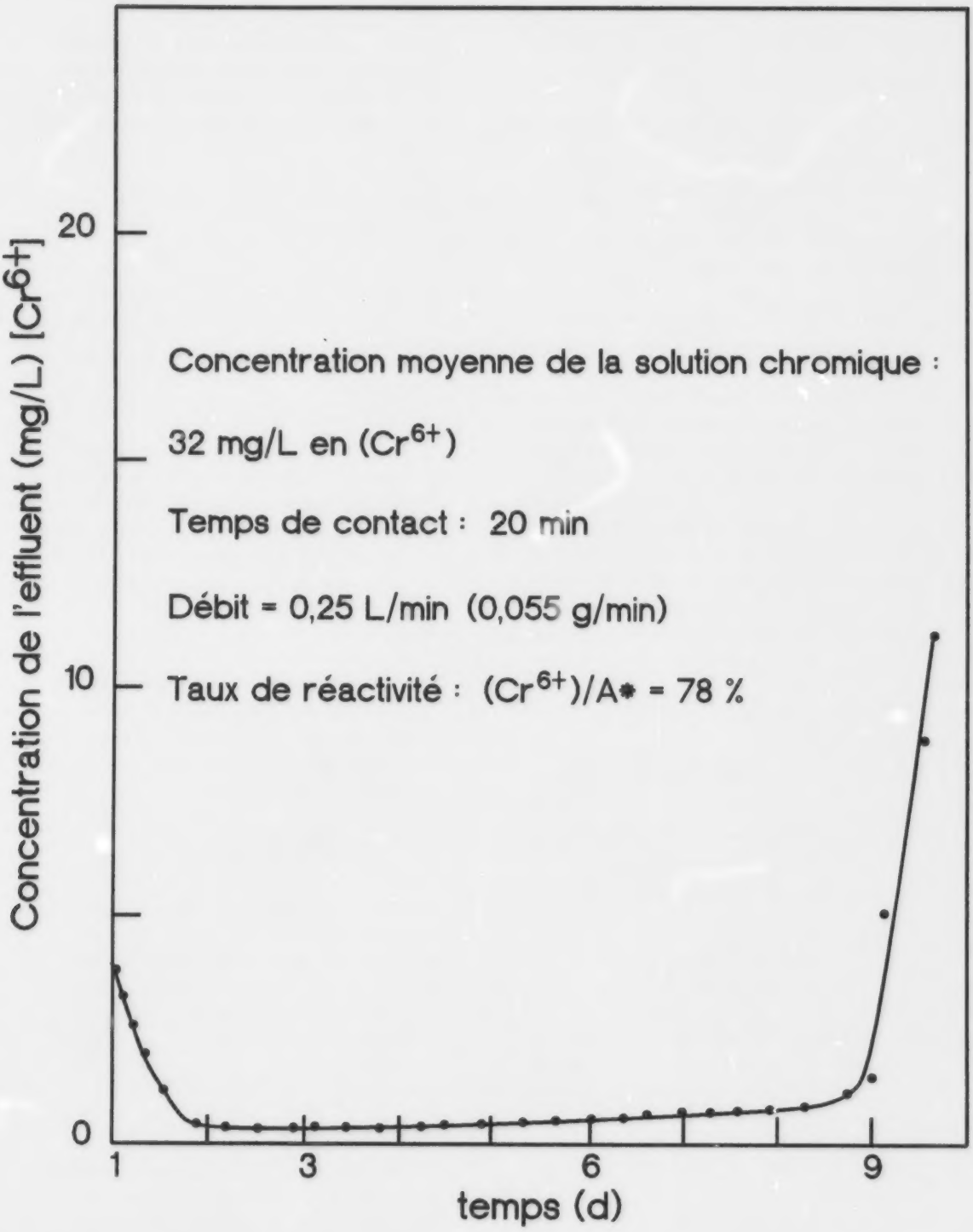


Figure 1 **Essais en laboratoire par réaction de surface de type (solution chromique) :**
$A^* + Cr^{6+} \longrightarrow (A\text{-}Cr)$

Taux de réactivité = masse $[Cr^{6+}]$/masse A*
= 89,6 g/115 g
= 0,779
(approximativement 0,78)

Ainsi, le taux de réactivité correspond à 78 %, c'est-à-dire que 78 % du composite A* est utilisé avant que le système devienne saturé.

L'essai 2 a démontré des conditions expérimentales se rapprochant davantage des conditions industrielles. La figure 2 indique les résultats obtenus en relation avec ces conditions expérimentales. Comme avant, la valeur du taux de réactivité s'était établie à 78 %.

Compte tenu des considérations de cinétique chimique ainsi que des phénomènes de transport des espèces ioniques, la valeur théorique du temps de contact peut être déterminée. L'expression finale utilisée est :

$t(xB) = [r_o \delta V/3 v D] \cdot \ln xB$

t = temps de contact
xB = 0,01 (où B représente l'espèce ionique)
δ = distance entre les espèces
r_o = rayon des particules
D = coefficient de diffusion
V = volume de soluté
v = volume total de la zone réactionnelle

Si l'on assume un volume de solution de 1 000 mL et une quantité de 1 000 g de réactif solide, soit un rapport 1:1, pour une réaction complète à 99 %, la valeur théorique calculée du temps de contact minimal sera de :

$t(Cr^{6+}) = 6,9$ min

Afin de vérifier cette valeur théorique, des essais pratiques ont été réalisés à Filochrome Inc. en collaboration avec Pall (Canada) Limitée. Les résultats ont prouvé que la fluidisation est grandement touchée pour des débits de 0,71 m^3/h et plus. À de tels débits, le lit est détruit et entraîné à l'extérieur du réacteur.

5.1.3 Conclusions des essais en laboratoire

Notons les trois points suivants :

1. Pour établir la quantité de réactif nécessaire au traitement du chrome des eaux de procédé pour une période de temps donné, la valeur de 75 % sera utilisée comme taux de réactivité.

2. Afin de trouver une valeur optimale qui tienne compte du temps de contact et de la vitesse de fluidisation, la valeur de 10 minutes sera utilisée pour déterminer le volume de la chambre réactionnelle pour un débit donné.

3. Afin de trouver le diamètre de la chambre réactionnelle et de sa section conique pour l'obtention d'un lit fluidisé stable, une valeur de débit maximale de 0,7 m^3/h sera utilisée.

5.2 Essais pilotes

Afin de vérifier tous les paramètres établis en laboratoire et de les utiliser pour le dimensionnement du procédé à grande échelle, une campagne d'essais pilotes sur une période de quatre jours a été réalisée. La figure 3 décrit schématiquement la boucle réactionnelle utilisée lors de ces essais.

5.2.1 Conditions expérimentales

Les conditions expérimentales représentent quatre jours de production intensive chez Filochrome Inc. Les paramètres de dimensionnement et de fonctionnement de l'unité pilote utilisée pendant ces essais étaient :

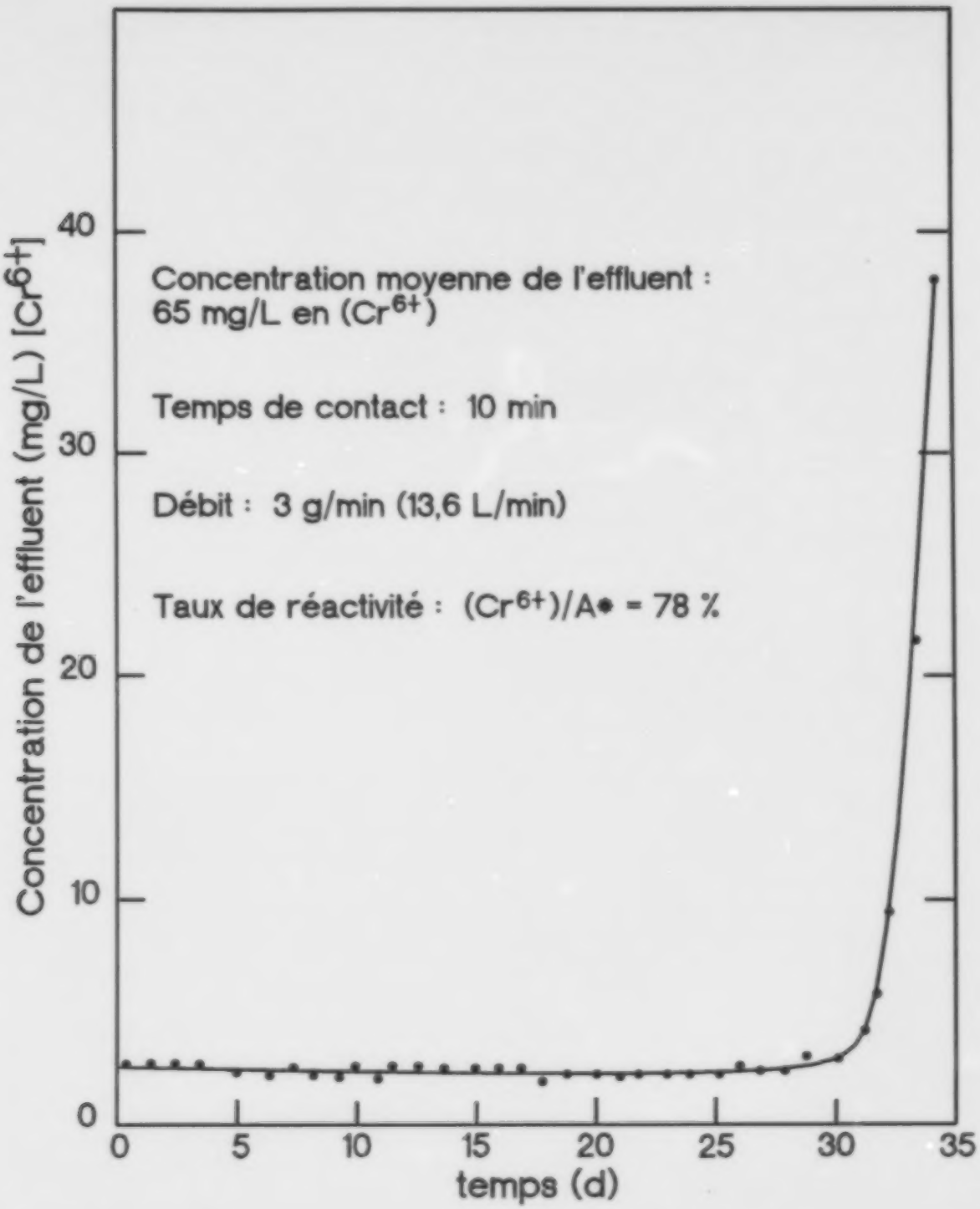


Figure 2 **Essais en laboratoire par réaction de surface de type (effluent) :**
$A^{\bullet} + Cr^{6+} \longrightarrow (A\text{-}Cr)$

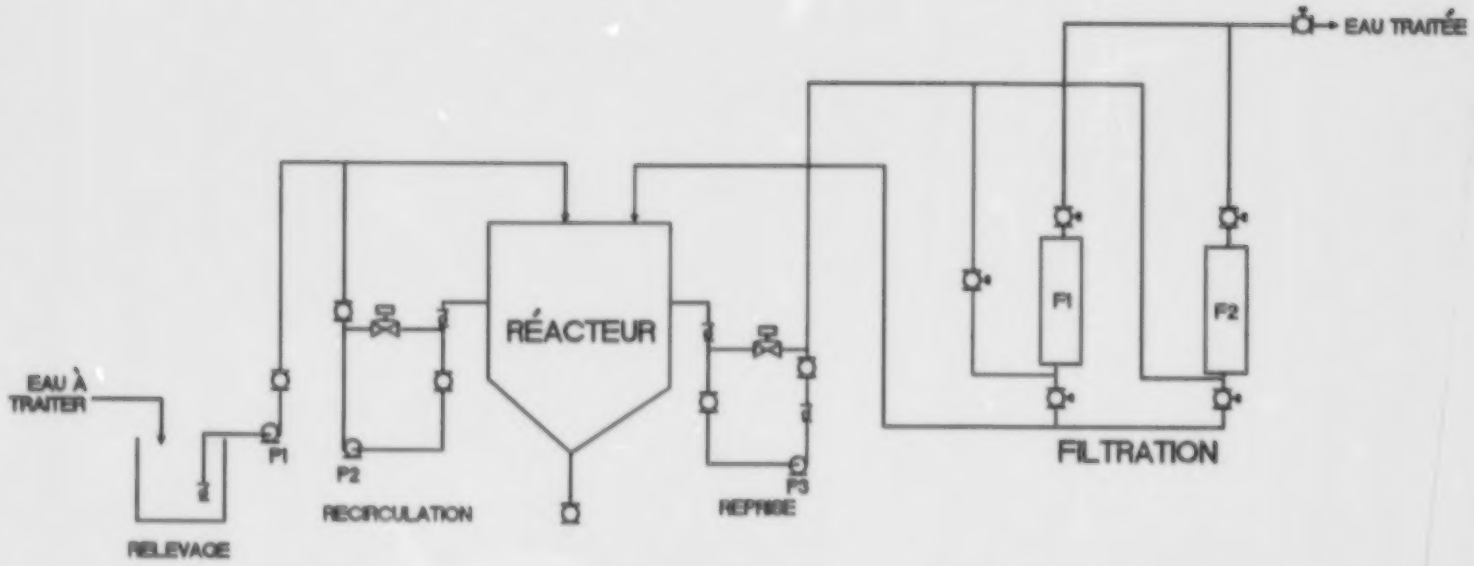


DIAGRAMME DU PROCÉDÉ

Figure 3 **Usine de traitement de Filochrome Inc.**

Débit :	0,7 m^3/h
Volume de la chambre réactionnelle :	115 L
Temps de contact :	10 min
Quantité de réactif utilisée :	20 % du volume de la chambre réactionnelle (103,5 kg)
Dimension des particules utilisées :	10-50 micromètres
Densité des particules :	4,5 g/mL

5.2.2 Résultats

Les résultats obtenus lors de cette courte campagne d'essais sont résumés au tableau 2. Bref, ils sont représentatifs du traitement industriel visé par ce procédé. La concentration moyenne quotidienne de chrome à l'effluent de l'usine pilote était de 92 mg/L, et la concentration moyenne de l'effluent était inférieure à 0,1 mg/L de chrome.

5.2.3 Conclusions des essais pilotes

Les paramètres de dimensionnement et de fonctionnement de l'usine pilote ont été vérifiés et peuvent être utilisés pour le dimensionnement du procédé à grande échelle.

5.3 Essais à grande échelle-Filochrome Inc.

La construction du système de traitement industriel a eu lieu chez Filochrome Inc. en janvier et en février 1988. Tous les équipements avaient été installés en usine sur la plate-forme, y compris la tuyauterie de raccordement et les contrôles.

L'unité a été installée à proximité de la chaîne de placage de chrome dans un emplacement protégé. Filochrome Inc. s'est chargée d'effectuer toute la partie de collecte et d'acheminement des eaux de rinçage, de stockage et de relevage des eaux à traiter, ainsi que des raccordements sur la pompe d'alimentation et de l'eau traitée.

Les équipements de contrôle ont été raccordés à une alimentation électrique de 220 volts. De l'air a été installé à proximité afin d'assurer le fonctionnement des vannes de régulation. Une alimentation en eau a été également prévue pour le lavage éventuel de l'installation.

5.3.1 Usine de traitement

La figure 3 décrit schématiquement le système de traitement industriel de Filochrome Inc. Les eaux de rinçage provenant de l'unité de placage sont envoyées dans un bassin de relevage. De là, elles sont reprises par une pompe pour être envoyées dans le réacteur fonctionnant selon le principe de fluidisation. Le réacteur est alimenté en eaux dans le fond du cône, et les eaux traitées sont récupérées dans la partie supérieure du réacteur par l'intermédaire de goulottes de reprises. Pendant son trajet du bas vers le haut, l'eau met en suspension (fluidisation) le lit de complexe A*. Le volume du réacteur détermine le temps de contact entre le chrome en solution et le complexe A*. Une partie des eaux est recirculée afin d'ajuster et de maintenir la fluidisation pendant les temps d'arrêt de la pompe d'alimentation. Les eaux traitées sont filtrées afin de retenir les fines de complexe A* entraînées. Le lavage à contre-courant des filtres permet de recycler ces fines dans le réacteur.

Les principaux paramètres de conception étaient:

Débit maximal au réacteur :	11,4 m^3/h
Volume utile de la chambre réactionnelle :	1 900 L
Temps de contact :	10 min
Quantité de réactif utilisée :	500 kg

Dimension des
particules utilisées : 25-30 micromètres
Densité des particules : 4,5 g/mL

Le réacteur a été dimensionné selon la vitesse de fluidisation du lit de particules liée à la vitesse de décantation des particules. Pour le dimensionnement initial, la vitesse de décantation mesurée pour les particules d'une taille de 100 micromètres était de 2 cm/s. Avec une telle vitesse, il a été estimé que la vitesse minimale de fluidisation des particules est de 0,11 cm/s. Une vitesse d'opération de 0,22 cm/s, ou deux fois cette vitesse minimale, a été retenue pour les dimensions de l'unité finale.

Mise à part la pompe de reprise des eaux à traiter, l'ensemble des équipements est installé sur une plate-forme dont les dimensions sont de 1,8 m sur 1,8 m. La hauteur totale de la plate-forme avec les équipements est de 3,15 m. Sur cette plate-forme sont situés :

- le réacteur en acier revêtu intérieurement d'une protection époxy et monté sur 1,22 mètre supports :

- la pompe de recirculation d'une capacité maximale de 22,7 m^3/h;

- la pompe de reprise des eaux traitées dans le réacteur et d'alimentation des filtres;

- deux filtres pouvant être équipés de divers tissus filtrants - un en fonctionnement, et l'autre en attente;

- la tuyauterie en PVC pour les raccordements entre les équipements ainsi que les vannes, clapets et accessoires de contrôle.

Le fonctionnement des équipements est contrôlé de la façon suivante :

- Une sonde de mesure de niveau dans la cuve de relevage contrôle le fonctionnement de la pompe de relevage entre un niveau haut et un niveau bas.

- Dans le réacteur, une sonde de mesure de niveau permet d'assurer le fonctionnement de la pompe d'alimentation des filtres ainsi que l'arrêt de la pompe d'alimentation sur niveau très haut.

- Le débit des eaux pompées par la pompe d'alimentation est mesuré par une sonde de mesure de débit (système à hélice).

- La conductivité des eaux à traiter est mesurée à l'entrée du réacteur et après les filtres. Une relation directe entre la conductivité des eaux et la concentration en chrome a été établie afin d'obtenir la valeur de la concentration. La mesure de la conductivité sur les eaux traitées permet d'indiquer le début de la saturation en chrome du composite A*.

- Une sonde de pH à l'entrée du réacteur permet de déclencher une alarme et l'arrêt du système en cas de pH trop bas. Ce pH trop bas peut se produire dans le cas de déversement accidentel de solutions concentrées dans le réseau.

- Le lavage des filtres est déclenché par la mesure de la pression différentielle entre l'entrée et la sortie des filtres.

En cas de mauvais fonctionnement de l'installation, des alarmes peuvent être déclenchées sur pH trop bas, conductivité trop haute de l'eau à traiter ou des eaux traitées et niveau trop haut dans le réacteur. Un contrôleur logique à huit entrées analogiques et à huit sorties de puissance a été mis au point. Sa programmation est dédiée aux processus qu'il contrôle. Chacune des entrées peut lire et interpréter un signal normalisé de 4 à 20 MA et commander une sortie de puissance instantanée à relais ou en séquence.

Tableau 2 **Essais pilotes - Traitement en continu de l'effluent de rinçage de la ligne de chrome chez Filochrome Inc. (Débit - 0,7 m^3/h)**

Jour	Heure	Avant le réacteur (concentration : mg/L)	Après le réacteur (concentration : mg/L)
87 07 10	15:30	66,0	0,10
	16:00	66,2	~ 0,06
	16:20	68,1	0,04
	17:05	86,0	0,19
	17:30	76,2	~ 0,07
	18:02	78,1	~ 0,08
	18:37	68,0	0,10
87 07 13	17:18	119,0	~ 0,04
	17:42	133,0	N.D.
	18:04	127,0	N.D.
	18:27	102,0	~ 0,02
	19:04	134,0	~ 0,01
	19:37	128,0	N.D.
	20:04	116,0	~ 0,04
	20:43	108,0	N.D.
87 07 14	10:50	127,0	N.D.
	11:20	96,0	~ 0,02
	12:05	78,0	~ 0,01
	12:45	68,0	~ 0,04
	13:55	78,0	0,02
	14:15	83,0	N.D.
	14:30	100,0	~ 0,04
	15:05	119,0	N.D.
	15:25	108,0	~ 0,06
	15:55	113,0	0,1
	16:10	104,0	~ 0,04
	16:45	99,0	N.D.
87 07 15	11:00	86,0	0,1
	12:00	76,0	N.D.
	14:33	78,0	N.D.
	15:30	83,0	~ 0,02
	16:20	83,0	~ 0,01
	17:08	101,0	~ 0,02
	17:30	66,0	~ 0,08
	18:22	68,0	~ 0,06
	18:34	56,0	0,10
	18:43	67,0	~ 0,16
	20:07	78,0	~ 0,04
	21:54	96,0	~ 0,04
	23:00	83,0	~ 0,07
	23:32	76,0	~ 0,04

Tout le long du projet de démonstration, le contrôleur permet d'ajuster les équipements afin d'optimaliser le fonctionnement des réacteurs. Relié aux sondes de mesure et aux moteurs de pompes par l'intermédiaire d'interfaces d'entrée et de sortie, le contrôleur permet d'assurer les fonctions suivantes au niveau des contrôles :

- Chaque entrée peut être calibrée ou ajustée sans le débranchement des sondes et permet une vérification rapide des sondes de mesure.

- Chaque sortie peut être commandée manuellement afin de vérifier le fonctionnement des moteurs et des pompes.

Ainsi, le procédé peut être commandé manuellement ou en automatique sans branchement ou débranchement. Ces options étaient nécessaires à la mise au point du procédé.

5.3.2 Opération du système de traitement

L'opération du système de traitement industriel s'est effectuée entre les mois d'avril et de juin 1988. Le débit des eaux à traiter a été ajusté à l'entrée du réacteur afin d'être compatible avec le débit des eaux à traiter arrivant dans la cuve de relevage. Le débit des eaux s'introduisant dans la cuve de relevage de 2,2 m^3/h a été nettement inférieur au débit originalement prévu de 11,4 m^3/h. Le débit de la pompe a été ajusté à 3,9 m^3/h.

L'unité de placage a fonctionné 16 heures par jour du lundi au vendredi et occasionnellement le samedi. Des échantillons de l'eau à traiter et de l'eau traitée ont été pris périodiquement chaque jour. L'eau à traiter a été prélevée dans la cuve de relevage, tandis que l'eau traitée a été recueillie par le robinet de prise d'échantillon en sortie des filtres. Ces échantillons ont été transportés au laboratoire de Thermonic Inc. pour analyser le chrome.

5.3.3 Résultats

Les résultats des analyses de chrome avant et après le système de traitement sont présentés dans le tableau 3. Il faut noter que la concentration en chrome dans l'eau à traiter a varié entre 130 mg/L et 250 mg/L, soit des concentrations beaucoup plus élevées que la concentration de 90 mg/L originalement prévue (tableau 1). Le chrome (Cr^{6+}) trouvé dans l'eau après traitement a toujours été inférieur à 0,1 mg/L. Ces résultats prouvent l'efficacité du système, au point de vue réactionnel, pour l'enlèvement du chrome. Ces valeurs correspondent à des rendements d'enlèvement de chrome supérieurs à 99,9 %.

Le pH raccordé des eaux à traiter a varié entre 3 et 5. Le pH en sortie des réacteurs a varié entre 6 et 7. Le système a donc assuré, en même temps que la rétention du chrome en solution, le relèvement du pH acide des eaux à traiter jusqu'à une valeur pratiquement neutre de pH.

La mesure de la pression à l'entrée et à la sortie des filtres permet de connaître en continu le différentiel de pression (DP) dans les filtres. Ce DP est comparé au niveau du contrôle avec une valeur seuil préétablie afin de déclencher le lavage des filtres quand le DP dépasse cette valeur réglée à la mise en route après les premières mesures de pression.

5.3.4 Rendement des équipements

La mise en route du système a été effectuée en février 1988. Des essais hydrauliques ont permis de vérifier l'étanchéité des équipements. En même temps, l'étalonnage des sondes de mesure a été effectué. Plusieurs fuites sur les connexions de la tuyauterie ont été repérées, et des ajustements ont été faits sur les sondes de mesure de niveau, débit, pH, conductivité et

pression. Après l'introduction du complexe A* au réacteur, les essais ont commencé.

L'importance de la granulométrie du complexe A* a été démontrée au début des essais. La granulométrie moyenne du complexe A* fournie pour les premiers essais de 1 à 2 micromètres était de beaucoup inférieure à celle du composé utilisé pour les essais en laboratoire (supérieure à 5 micromètres). Ces particules trop fines ont eu tendance à être entraînées en surface du réacteur fluidisé. Le deuxième composé évalué, de granulométrie plus élevée (de 200 à 500 micromètres), se trouvait être d'une réactivité beaucoup moins élevée. En effet, le lit fluidisé présentait une expansion très réduite et limitait du même coup le temps de contact entre le complexe A* et l'eau à traiter.

Finalement, le réacteur a été chargé de nouveau avec le composé de granulométrie de 25 à 30 micromètres. Le réacteur fluidisé a commencé à bien fonctionner, et les essais ont pu reprendre normalement.

Parallèlement à la recherche de granulométrie du complexe A*, des essais de filtration ont été effectués. En effet, l'unité de traitement a été munie de deux filtres afin de retenir les fines du complexe A* et de pouvoir, par lavage à contre-courant, renvoyer ces fines dans le réacteur. Les premiers essais ont été réalisés avec des filtres pourvus de manchons de 25 micromètres, puis de 10 micromètres et de 1 micromètre. Les résultats de ces essais n'ont pas été concluants quant à la qualité de l'eau filtrée obtenue, les manchons ne retenant pas ou très peu les fines contenues dans les eaux.

Le deuxième type d'essais a été fait sur des filtres à cartouches qui ont donné de très bons résultats au niveau de la qualité de l'eau filtrée obtenue. Toutefois, avec le temps, une baisse de débit des eaux filtrées a été observée, en raison de la formation d'un colmatage permanent des cartouches. Il a donc été nécessaire pour la suite des essais de procéder au remplacement périodique des cartouches.

Certains problèmes sont apparus à l'utilisation des sondes de mesure de niveau. Celles-ci sont utilisées à l'intérieur des réacteurs dans une atmosphère humide. Une condensation excessive perturbe l'opération du module piezo électrique et provoque des débordements catastrophiques.

Diverses possibilités ont été étudiées. La première a été de remplacer l'élément piezo électrique par une unité étanche et monolithique insensible à l'accumulation de gouttelettes ou de film d'eau sur la membrane émettrice. Par la suite, sur d'autres installations, deux autres types de sonde de niveau ont fait l'objet d'essais et ont eu un plus grand succès en ce qui concerne la fiabilité dans le temps : un système par tige métallique déclenchant un signal au contact de l'eau et un deuxième développé à partir d'un capteur de pression. Ce capteur s'est révélé très fiable dans le temps et permet, en outre, de connaître la hauteur d'eau exacte entre le niveau haut et le niveau bas.

La mise en service du système a nécessité de multiples interventions. Les modifications d'ingénierie du procédé et du système de filtration ont entraîné une adaptation rapide des contrôles et des mesures. L'ingénierie, le développement électronique et l'installation des systèmes de contrôle présentement opérationnels ont été réalisés en trois mois.

5.3.5 Conclusions des essais

Dans le processus de traitement des effluents contaminés par la présence du chrome à l'échelle industrielle, certains paramètres, dont l'efficacité et le taux de réactivité, apparaissent importants pour déterminer la viabilité du procédé au niveau commercial.

Tableau 3 **Traitement en continu de l'effluent de rinçage de la ligne de chrome chez Filochrome Inc.**

Jour	Heure	Avant le réacteur (concentration : mg/L) $[Cr^{6+}]^2$	Après le réacteur (concentration : mg/L) $[Cr^{6+}]^2$
88 04 19	09:00	190,0	N.D.
	14:00	165,0	N.D.
	16:30	261,0	N.D.
88 04 20	08:25	177,0	N.D.
	10:15	168,5	N.D.
	13:30	130,0	N.D.
	15:50	132,0	N.D.
88 04 21	07:15	121,0	N.D.
	09:40	198,5	N.D.
	12:50	141,0	N.D.
88 04 22	08:45	166,0	N.D.
	13:00	183,0	N.D.
88 04 29	13:30	207,0	N.D.
	15:05	217,0	N.D.
88 05 03	14:00	220,0	N.D.
	15:35	235,0	N.D.
88 05 05	14:25	200,0	N.D.
	16:10	184,0	N.D.
88 05 12	14:00	225,0	N.D.
88 05 16	16:45	230,0	N.D.
88 05 27	12:30	240,0	N.D.
	14:30	236,0	N.D.
88 06 08	13:00	240,0	N.D.
	16:35	245,0	N.D.

Remarque : Le débit des eaux de rinçage de la ligne de placage a varié entre 3 m^3/h et 5 m^3/h.
«N.D.» correspond à une valeur <1 mg/L.

Plusieurs facteurs peuvent influencer l'efficacité du traitement chimique, c'est-à-dire la capacité du système réactionnel à fixer chimiquement le chrome présent dans les eaux de rinçage. Citons, entre autres, le pH de la solution à traiter, le temps de contact, la granulométrie des particules, la concentration initiale en chrome des eaux du procédé, la présence d'autres espèces anioniques et la température.

Un des facteurs déterminants de l'efficacité du réactif à éliminer le chrome de la solution est sans contredit l'influence du pH, c'est-à-dire la concentration d'ions H+ et OH- présents dans les eaux de procédé. La figure 4 montre la variation de l'efficacité d'élimination du chrome en solution en fonction du pH. Les essais ont été réalisés en additionnant aux eaux de rinçage un certain volume d'acide ou de base afin de fixer le pH de l'effluent à une valeur précise et stable. Nous remarquons sur le graphique de la figure 4 une très grande efficacité à faible pH, et ce, malgré un temps de contact relativement court (2 minutes). Les résultats montrent une efficacité acceptable à un pH inférieur à 4 et, à partir d'un pH de 6, une baisse rapide de l'efficacité qui se stabilise de nouveau à un pH de 11. À ce pH, pour un temps de contact de 120 secondes, la réactivité du système est à son minimum, soit une valeur équivalente à 18 % de son efficacité maximale.

À ce stade-ci, il nous est impossible, d'après les résultats observés, d'établir avec précision le ou les mécanismes utilisés dans ce phénomène de désactivation du système réactionnel. Toutefois, il est évident que l'efficacité est maximale en milieu acide et qu'elle diminue de façon draconienne lorsque l'effluent est en milieu basique.

D'après ce qui précède, le temps de contact doit être fondé sur des considérations de cinétique chimique et sur les phénomènes de transport des espèces ioniques. La valeur optimale pour tenir compte du temps de contact a été estimée à 10 minutes pour ce projet. Malheureusement, elle n'a pu être vérifiée durant les essais à Filochrome Inc., car le débit des eaux à traiter était de beaucoup inférieur au débit prévu.

La granulométrie des particules est très importante pour obtenir une bonne fluidisation dans le réacteur. La vitesse de fluidisation est directement reliée à la taille et à la densité des particules. Pour un même diamètre de réacteur et un même débit, des particules trop fines ont été entraînées à l'extérieur du réacteur, tandis que des particules trop grandes ont présenté une expansion très réduite du lit fluidisé et limité le temps de contact entre le complexe A* et l'eau à traiter. Il est donc très important pour assurer le bon fonctionnement de la fluidisation d'utiliser des particules avec une granulométrie la plus proche possible de celle calculée pour la conception.

Durant ces essais, la concentration moyenne du chrome avant le réacteur était deux fois plus grande que la concentration prévue. Comme le débit actuel des eaux à traiter était inférieur au tiers du débit prévu, la masse de chrome finale au réacteur a été moins élevée que prévu. En conclusion, selon les résultats des essais, il est difficile de déterminer les effets relatifs de la concentration en chrome des eaux de rinçage sur la capacité du système réactionnel.

Afin de montrer la polyvalence du composite A*, soit sa capacité à traiter d'autres métaux ionisés présents dans les eaux de rinçage, les résultats obtenus d'autres études techniques ont été reproduits au tableau 4. À l'usine Mont Hard, les eaux de rinçage des procédés de traitement des surfaces contenaient du chrome hexavalent, du nickel, du cuivre, du zinc ainsi que du cyanure libre. Un système de traitement Thermonic de ces eaux de rinçage a été mis en service au début de juillet 1988 chez Mont Hard. Le débit global du système est de 4 m^3/h. Les analyses des eaux à l'entrée et à la sortie du réacteur, comme le révèle le tableau 4, ont permis de vérifier la capacité du composite A* à traiter simultanément plusieurs espèces anioniques présentes dans

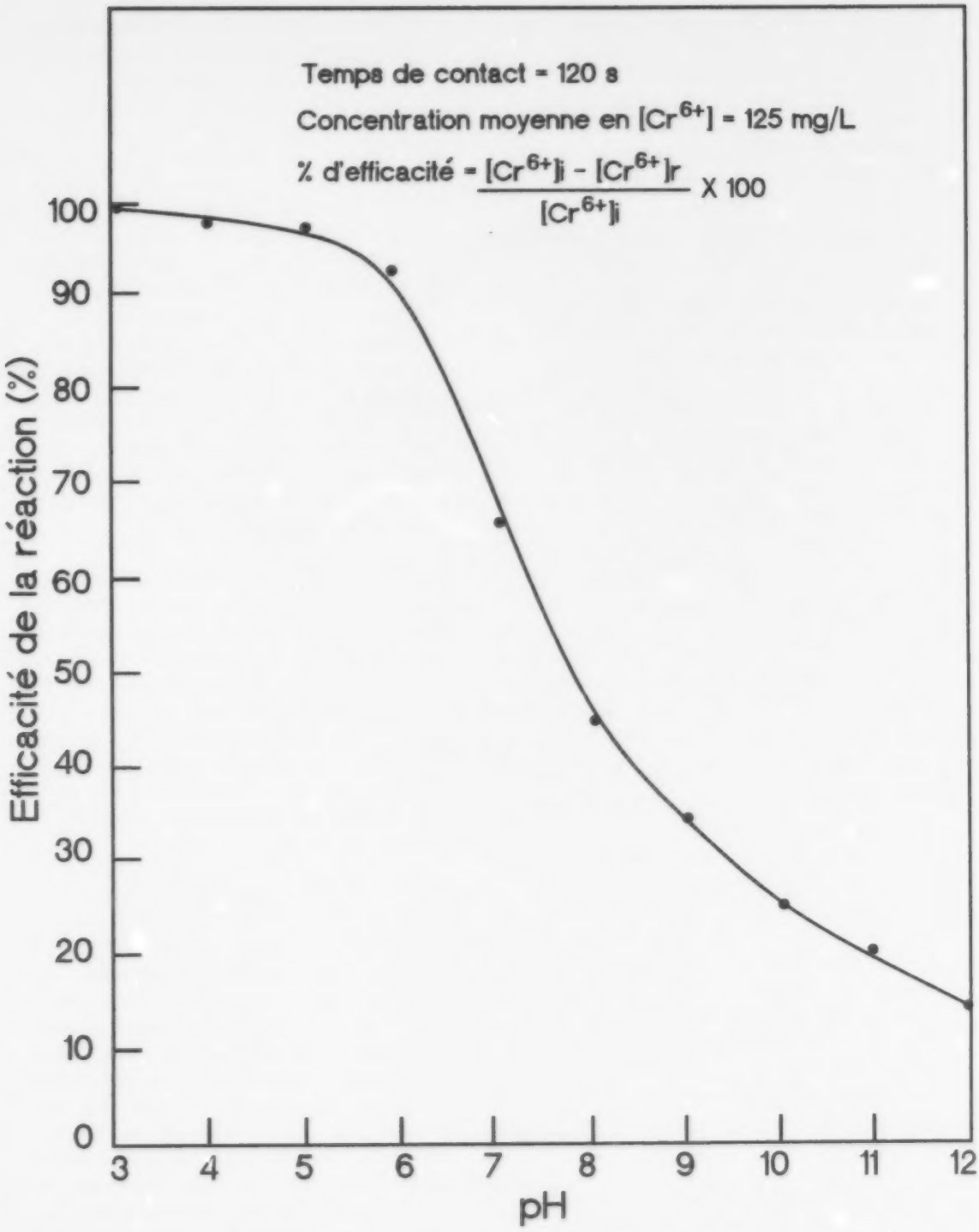


Figure 4 **Efficacité de la réaction de surface en fonction du pH**
$(A^* + Cr^{6+}) \rightarrow (A^* - Cr)$

les eaux de rinçage. L'effet de la température à l'efficacité du composite A* n'a pas été déterminé. La réactivité du composite A* a été établie précédemment d'après des essais de laboratoire et des essais pilotes réalisés chez Filochrome Inc. Cette réactivité établie à une valeur moyenne de 78 % indique le compte des composés disponibles qui ont formé un lien chimique stable.

Le même paramètre de réactivité a été mesuré de nouveau, mais, cette fois, dans des conditions à échelle réelle lors de la démonstration chez Filochrome Inc. La valeur moyenne obtenue est de 70,3 % pour deux cycles de saturation du même catalyseur utilisé dans les mêmes conditions à l'usine de placage. Elle a été déterminée à l'aide de deux techniques analytiques, soit par analyse chimique traditionnelle et par technique spectrophotométrique aux rayons X. Elle nous a permis de mesurer avec précision et avec un seuil de confiance très élevé le taux de réactivité.

Par analyse chimique, on obtient une valeur de 72,6 % pour le taux de conversion d'éléments actifs dans le système réactionnel. La différence entre l'analyse chimique et l'analyse physique est probablement liée à des phénomènes d'homogénéité de l'échantillonnage lors des analyses puisque, dans le cas de l'analyse chimique, les résultats ont été obtenus sur trois prises utilisant, dans chacun des cas, un échantillon de l'ordre de un kilogramme de réactif désactivé contrairement à des échantillons de quelques milligrammes à chaque fois. De toute manière, les résultats obtenus nous amènent à conclure que le taux de réaction du système chimique utilisé dans des conditions industrielles s'avère légèrement moins élevé que dans des conditions de laboratoire tel qu'il a été établi précédemment.

Tableau 4 **Traitement en continu de l'effluent de rinçage, industrie Mont Hard (débit = 4 m^3/h)**

Date	Polluants (mg/L)									
	Chrome		Nickel		Cuivre		Zinc		Cyanure	
	Entrée	Sortie	Entrée	Sortie	Entrée	Sortie	Entrée	Sortie	Entrée	Sortie
88 07 04	42,4	0,15	64,5	0,7	11,0	N.D.	1,7	N.D.	28,0	N.D.
88 07 12	12,9	0,13	48,5	0,49	15,0	N.D.	1,3	0,11	15,5	N.D.
88 07 29	25,0	N.D.	160,0	0,83	29,0	1,2	6,5	0,14	23,5	N.D.
88 07 05	48,1	N.D.	82,1	0,48	18,6	0,7	4,5	N.D.	31,5	N.D.
88 08 12	23,5	N.D.	70,4	0,64	29,4	1,1	1,3	N.D.	17,0	N.D.
88 08 23	56,1	N.D.	49,0	1,3	37,5	N.D.	2,6	0,17	13,5	N.D.
88 08 31	25,1	N.D.	107,8	0,56	28,6	1,7	0,87	0,35	21,5	N.D.
88 09 07	44,2	N.D.	48,2	0,7	15,4	7,4	1,7	N.D.	17,6	N.D.
88 09 20	12,9	0,13	65,4	0,49	11,0	0,1	1,3	0,31	1,65	N.D.
88 09 30	36,0	N.D.	102,5	0,25	62,1	0,28	2,6	N.D.	14,5	N.D.
88 10 06	26,0	N.D.	94,5	0,58	2,1	N.D.	4,5	0,2	4,5	N.D.
88 10 14	38,0	N.D.	39,0	0,8	37,5	0,26	3,4	N.D.	----	----
88 10 21	26,0	N.D.	58,0	0,8	150	0,65	2,5	N.D.	----	----
88 11 01	87,4	N.D.	55,0	0,2	1,8	0,3	0,3	N.D.	----	----
88 11 15	12,5	0,7	43,0	0,7	17,0	0,8	1,3	N.D.	1,8	N.D.
88 11 28	5,4	N.D.	17,0	0,1	24,5	0,2	1,2	0,10	16,0	N.D.

«N.D.» correspond à une valeur <1 mg/L.

Section 6

Essais de régénération et recyclage

La récupération du chrome et la régénération du complexe A* représentent des aspects des plus importants. En effet, cette capacité du procédé permet, au niveau environnemental, de diminuer considérablement le rejet de déchets toxiques et, tout en recyclant les produits chimiques, assure une récupération d'un métal d'une valeur élevée.

Les résultats suivants, obtenus à l'échelle semi-pilote et à l'échelle de laboratoire, proviennent des indices au potentiel du procédé.

6.1 Recyclage du chrome

Comme mentionné plus tôt, le taux moyen de réactivité ou le rendement moyen de la réaction (c.-à-d. pourcentage massique de A* ayant réagi) obtenu lors des essais s'établit à 70 % en fonction de la réaction chimique suivante :

$$\underline{s(A^*)n} + CrO_4^{=} + SO_4^{=} \rightarrow \underline{A\text{-}CrO_4} + \underline{A\text{-}SO_4} + sA^*$$

Par conséquent, une fois le cycle de fixation du chrome hexavalent terminé, on obtient comme produit de la réaction les composés suivants :

Produit de réaction	% massique
A - CrO_4	58,3
A - SO_4	17,7
sA*	24

Ainsi, afin de rentabiliser le bilan massique entre réactivité (pourcentage de A* ayant réagi) et récupération (pourcentage de chrome récupéré), la figure 5 présente le bilan massique obtenu par fluorescence des rayons X du produit saturé. L'analyse de la figure indique que 68 % de la masse du réactif (efficacité à servir) a fixé une masse de 26 % en chrome hexavalent correspondant à 58 % d'un chromate (% de CrO_3 récupéré) et a fixé une masse de 5,9 % de soufre équivalente à une masse de 17,7 % d'ion sulfate.

Le traitement acide du produit saturé décrit précédemment permet la récupération de 450 g à 550 g de trioxyde de chrome (CrO_3) par kilogramme de solide obtenu du traitement des eaux de rinçage.

La réaction en milieu acide des réactifs saturés est donnée par l'équation suivante :

$$A\text{-}CrO_4 + A\text{-}SO_4 + sA^* + H_2SO_4 \rightarrow A\text{-}SO_4 + H_2CrO_4$$

La quantité d'acide sulfurique utilisée est déterminée par la quantité de chrome à extraire de façon à obtenir un rapport massique CrO_3/H_2SO_4 égal à 150:1. Généralement, la quantité d'acide sulfurique utilisée est en moyenne 0,5 kg par kg de réactif saturé.

Le tableau 5 montre les résultats obtenus de différents essais de récupération du chrome réalisés sur différents échantillons du traitement des eaux chez Filochrome Inc. soit au niveau pilote, soit à titre de démonstration.

Les résultats obtenus au tableau 5 établissent une valeur moyenne de récupération du chrome hexavalent à 254 g par kg de réactif saturé, ce qui équivaut à récupérer 488 g de trioxyde de chrome par kg de matériaux saturés traités à l'acide sulfurique.

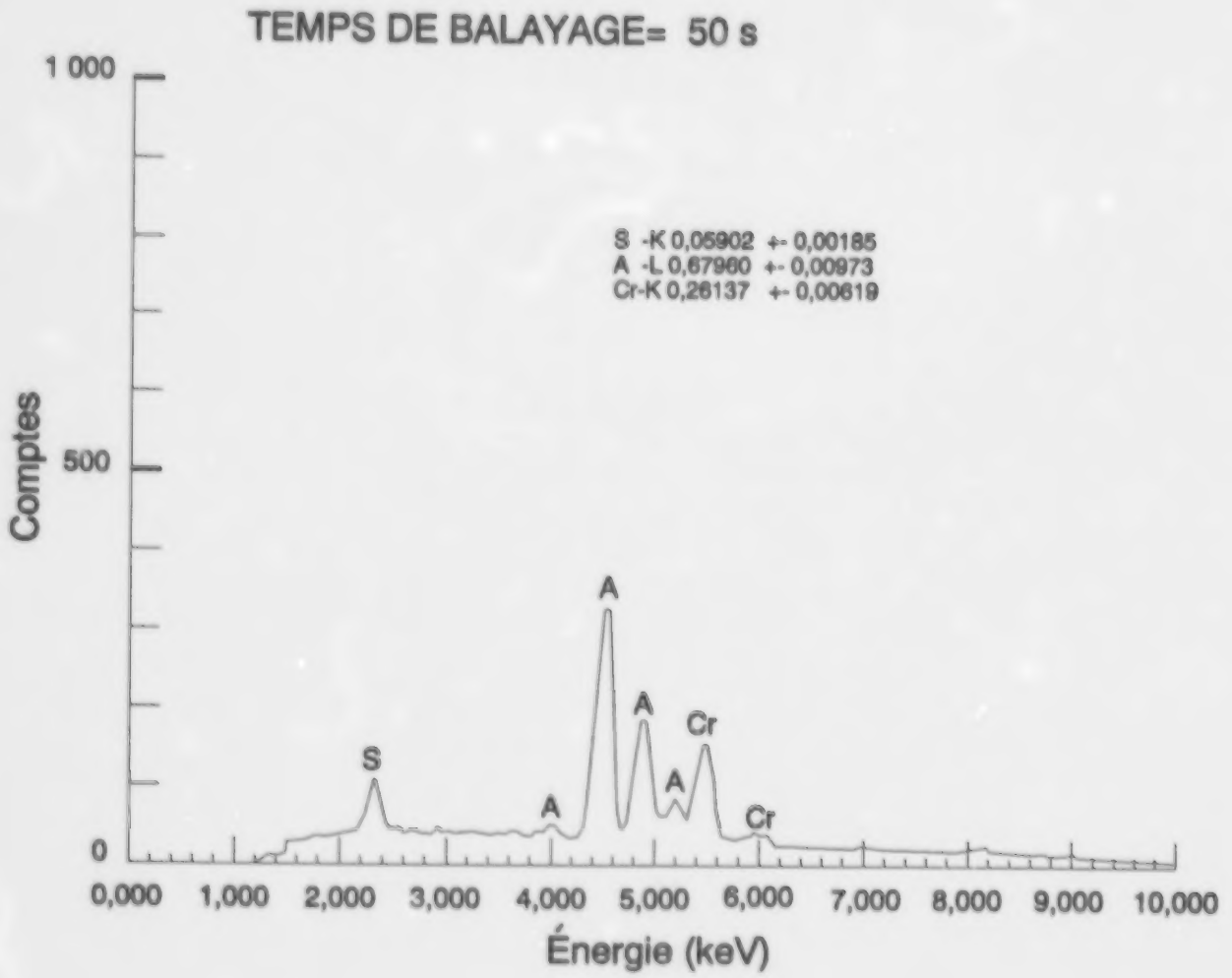


Figure 5 **Résultats d'analyse par spectroscopie aux rayons X sur le catalyseur saturé**

Tableau 5 Récupération du chrome

N°	Date de l'essai	Quantité utilisée (g)	Quantité H_2SO_4 (moles)	A* récupéré (g)	Cr^{6+} (g)	CrO_3 équivalent (g)
1	86 12 19	10,000	0,031	5,7125	2,819	5,42
2	87 01 07	5,003	0,024	2,7797	1,052	2,023
3	87 05 25	25,4126	0,083	16,4163	5,5663	10,7045
4	88 03 30	650,3148	3,149	441,740	169,078	325,15
5	88 05 25	1 000,000	4,905	688,1336	281,435	541,221
6	88 07 18	1 000,000	4,403	616,705	205,783	395,736
7	88 08 10	3 775,000	18,84	2 642,3	1 057,40	2 032,70
8	88 11 04	1 000,000	4,875	683,26	256,37	493,19
9	88 12 02	10 000,000	48,1	674,800	286,200	5 503,8
10	89 01 05	500,000	2,01	293,38	130,36	250,8

*6.2 Régénération du complexe A**

Le gâteau solide obtenu après filtration de la solution d'acide chromique contient le réactif original transformé en sulfate. Ce produit, résultant de la récupération du chrome, doit être traité thermiquement afin de retrouver l'élément actif sous une forme chimique propre à sa réutilisation dans un deuxième cycle de traitement du chrome hexavalent des eaux de rinçage.

Cette transformation chimique est réalisée à température élevée en deux étapes réactionnelles. La première consiste essentiellement à déshydrater le sel de sulfate formé. Elle s'effectue normalement à une température de 150 °C afin d'éliminer l'eau déshydratée ainsi que l'eau de structure. La seconde a pour objet d'éliminer le radical sulfate de la structure moléculaire. La température nécessaire pour décomplexer le sulfate est légèrement supérieure à 900 °C. Afin d'identifier le meilleur équipement pour ce type de réaction, trois types de four ont été utilisés, soit un four à résistance batch classique (propriété du LTEE à Shawinigan), un four d'arc à plasma (propriété de l'IREQ à Varennes) et un four à gaz (propriété de Mont Hard à Boucherville).

Les meilleurs résultats ont été obtenus, bien entendu, avec la torche à plasma qui s'est avérée très rapide en plus de donner un très bon rendement ainsi qu'une excellente qualité de produit. Les résultats obtenus avec le four à résistance électrique se sont aussi avérés excellents quoique légèrement inférieurs à ceux obtenus avec la torche à plasma.

Une analyse spectrale par diffraction des rayons X comparative entre le réactif d'origine obtenu par précipitation et celui obtenu thermiquement à l'aide de la torche à plasma est montrée à la figure 6. Les lignes spectrales correspondent au produit d'origine, tandis que les bandes spectrales correspondent au produit traité thermiquement. On observe, en comparant les deux spectrogrammes, un léger déplacement vers les grands angles des raies du produit traité thermiquement par rapport aux raies du produit original.

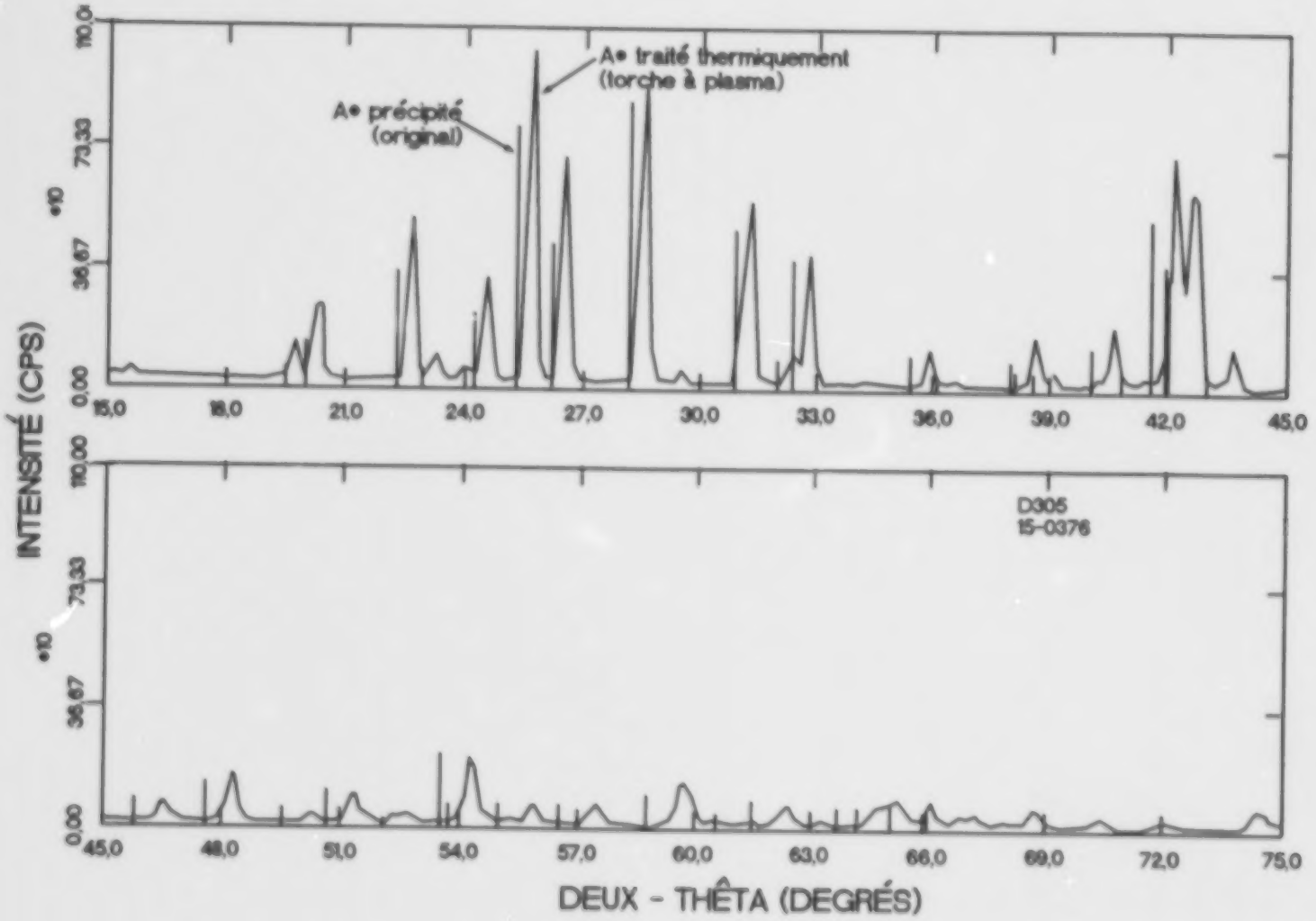


Figure 6 **Diffraction 11 - Comparaison entre sA• précipité et sA• traité thermiquement (recyclé)**

Cette déviation, constante sur toute l'étendue du spectrogramme, est probablement due à la présence d'impuretés dans la structure cristalline du réactif traité thermiquement. Cet effet, non cumulatif avec le nombre de cycles réalisés, sera constant pour tous les cycles.

Le réactif obtenu par calcination a l'apparence d'un produit aggloméré très dense, de granulométrie très variée allant de la grosseur du grain de sable à celle d'une balle de tennis.

Aux installations du Centre de recherches minérales du Québec, le réactif calciné a donc été broyé à différentes granulométries et vérifié au laboratoire afin de comparer leur efficacité pour l'élimination du chrome en relation d'une part avec le réactif d'origine et d'autre part avec la grosseur des particules.

6.3 Résultats

6.3.1 Qualité du chrome récupéré

La qualité du chrome récupéré a été supérieure ou, à tout le moins, équivalente au produit commercial disponible sur le marché. La seule source de contamination potentielle provient de l'acide sulfurique utilisé pour le traitement chimique. En effet, à cause du phénomène de concentration de la solution CrO_3/H_2SO_4, les impuretés introduites par l'addition de H_2SO_4 pourraient être amplifiées d'un ordre de grandeur. Comme la solution CrO_3/SO_4^- obtenue initialement devait, avant d'être commercialisée, avoir été concentrée par un facteur dix par évaporation sous vide, nous nous retrouvons avec un produit équivalent au produit commercial.

6.3.2 Qualité du complexe A récupéré*

L'ensemble des résultats obtenus aux essais sont présentés à la figure 7. On observe évidemment que le produit d'origine est légèrement plus actif initialement (réaction plus rapide), mais que cette différence de réactivité s'estompe graduellement pour disparaître après un temps de contact de dix minutes. Ces dix minutes sont l'espace de temps choisi comme temps de résidence dans les réacteurs. Enfin, on remarque sur le graphique que la réactivité du produit est fonction de la grosseur des particules. En effet, plus la granulométrie des particules est faible, plus la surface de contact est grande, plus la solubilité de l'ion actif sera grande.

La figure 8 présente les résultats obtenus au laboratoire qui mettent en comparaison le réactif initial obtenu par précipitation et le même réactif recyclé (c.-à-d. traité thermiquement). On peut observer le même phénomène qu'à la figure 5, soit une légère différence de réactivité, soit un faible temps de contact qui régresse graduellement pour enfin disparaître complètement à environ dix minutes du temps de contact.

6.4 Conclusion des essais de recyclage et de régénération

Les résultats dévoilés dans ces essais tendent à démontrer, d'une part, l'efficacité du procédé pour le traitement des eaux contaminées et, d'autre part, la possibilité de récupérer et de recycler le réactif et le chrome capté sous la forme d'acide chromique de qualité équivalente à ce qui se trouve sur le marché actuellement à un coût qui sera précisé dans une étape à l'échelle de démonstration. Présentement, l'acide chromique, récupéré des réactifs saturés, est destiné entièrement à une industrie produisant des pigments de peinture à base de chromate de plomb. Des essais sont en cours en collaboration avec cette industrie, et les résultats obtenus jusqu'ici se sont avérés très prometteurs.

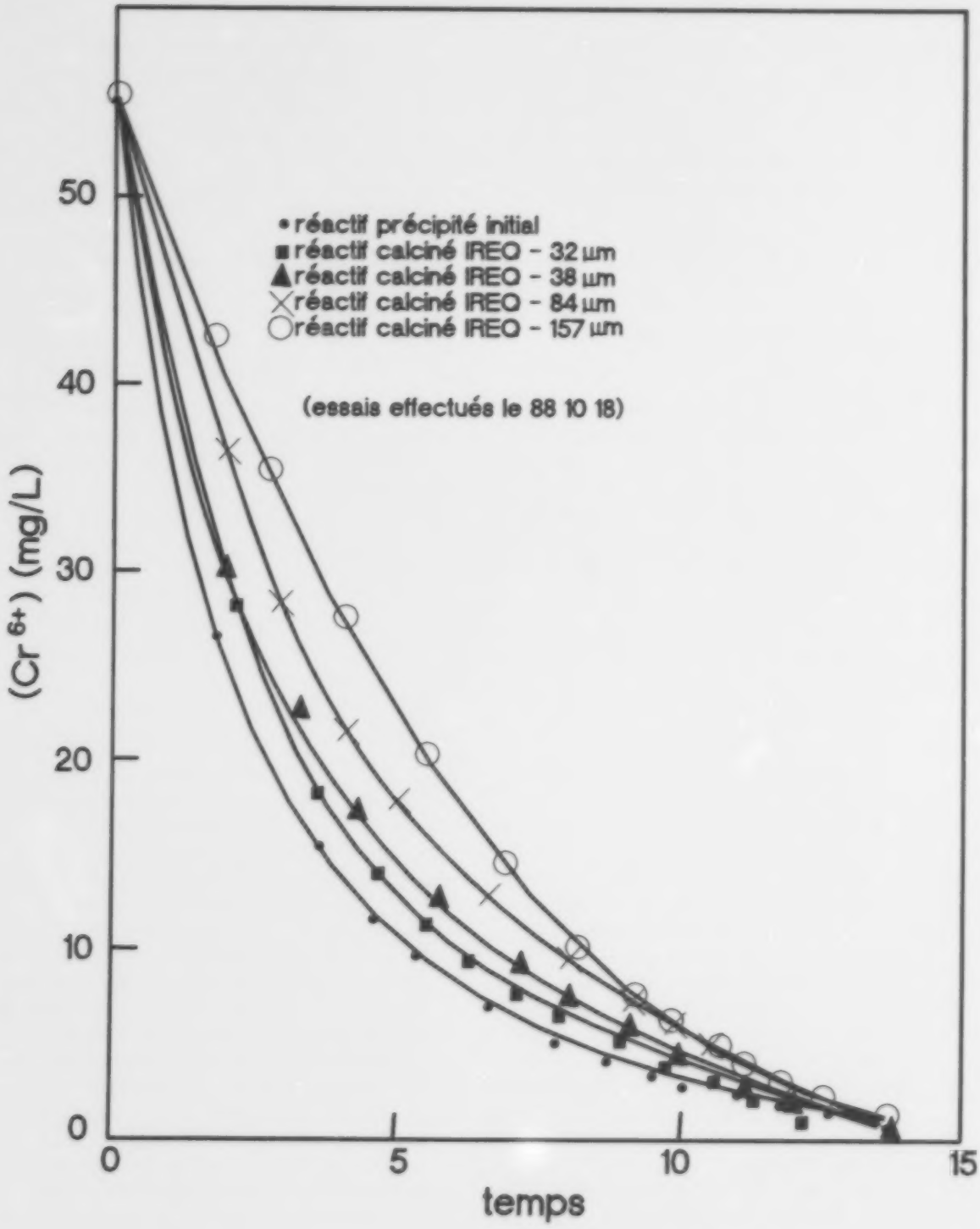


Figure 7 **Essais pilotes d'élimination du chrome/La réactivité du réactif calciné recyclé (IREQ) par rapport à la dimension des particules**

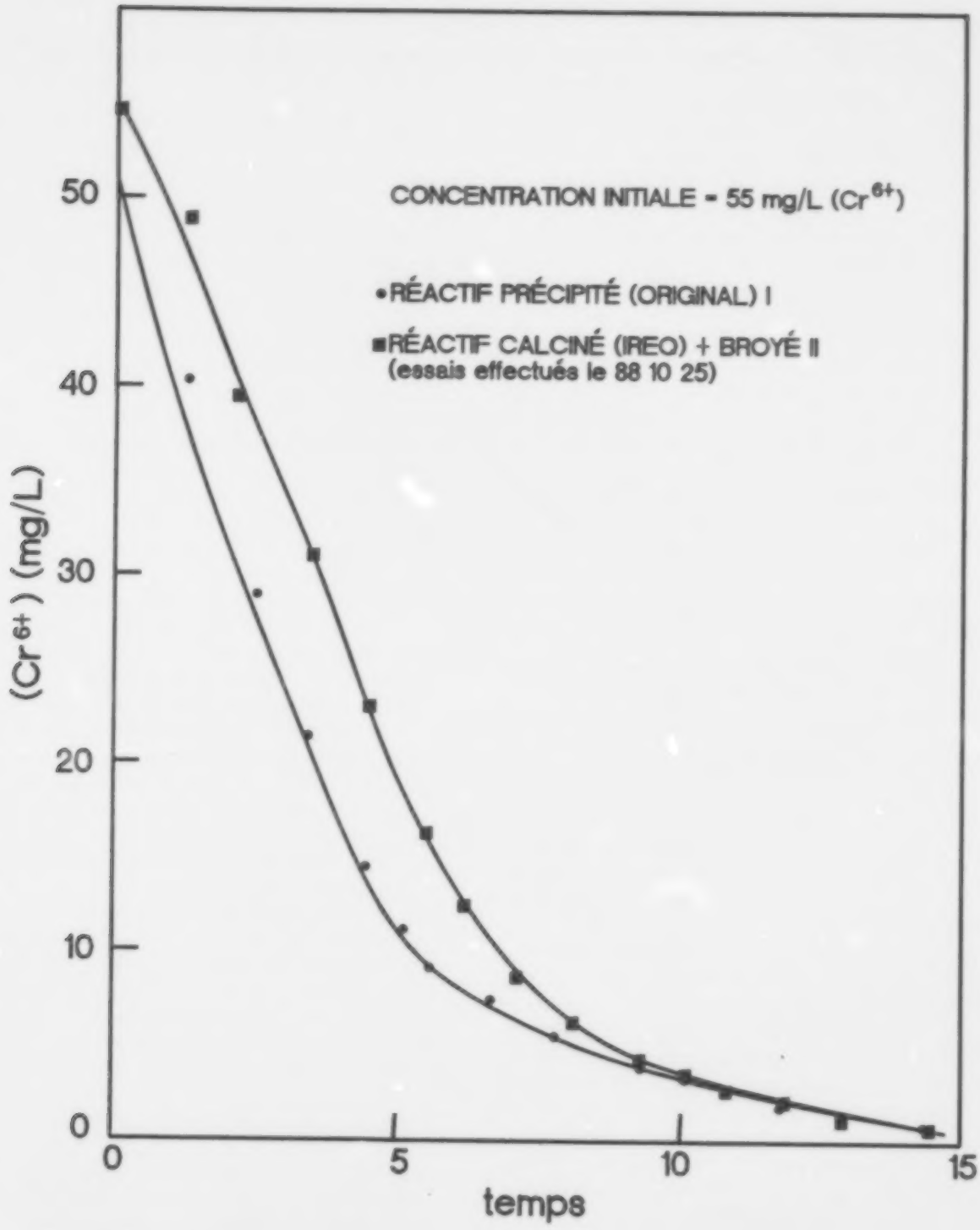


Figure 8 **Essais pilotes d'élimination du chrome/La réactivité comparative entre le réactif original et le réactif recyclé par calcination**

Section 7

Conclusions

Ce projet de réalisation à grande échelle d'une unité de traitement d'enlèvement du chrome par le procédé Thermonic a permis de faire avancer énormément l'adaptation du procédé à un fonctionnement continu à grande échelle ainsi que le contrôle et le suivi de l'opération. De plus, cette expérience a permis d'obtenir des faits et des données avec lesquels on peut faire des estimations préliminaires eu égard aux avantages économiques, aux économies d'énergie potentielles et aux avantages environnementaux potentiels.

7.1 Technique proposée

Les résultats obtenus au cours du suivi de l'unité chez Filochrome Inc. montrent l'efficacité du procédé. Toutefois, les problèmes techniques survenus pendant l'étude doivent être examinés prudemment.

7.1.1 Le réacteur

La première difficulté à résoudre est l'approvisionnement d'un réacteur efficace. Le réacteur existant fonctionne selon le principe de fluidisation. Ce mode de fonctionnement est plus compliqué à contrôler que d'autres méthodes d'interaction liquide-solide, comme le mélange mécanique. Avec ce système, il faut aussi prévoir des équipements afin de maintenir le lit fluidisé dans le réacteur, retenir les fines de complexe A* entraînées aux effluents du réacteur et laver à contre-courant les filtres pour recycler ces fines dans le réacteur. D'autres types de réacteurs pourraient être envisagés et l'un d'eux, mettant en oeuvre une phase de mélange homogène de la réaction, fonctionne d'ailleurs avec succès depuis mai 1989 dans une compagnie de placage.

7.1.2 Le contrôleur

Depuis la fin du projet de Filochrome Inc., le développement du microcontrôleur s'est effectué selon le plan de développement prévu, à savoir la mise au point du microcontrôleur et des logiciels d'acquisition de transmission et de traitement des données. Un premier exemplaire de ce microprocesseur est en opération depuis décembre 1989 chez la compagnie Mont Hard à Boucherville. Ce microprocesseur assure le contrôle et l'ajustement du fonctionnement de l'installation de traitement. Il permet également de transmettre par modem et ligne téléphonique les alarmes ainsi que tous les états de fonctionnement de l'installation. De plus, l'ajustement du fonctionnement de l'installation peut être effectué à distance. Il s'agit là d'un système de contrôle de l'opération des installations très prometteur pour exercer le suivi de l'opération et pour libérer ainsi les industriels de la surcharge de travail créée par exploitation d'une installation de traitement de leurs eaux usées.

7.1.3 La récupération et le recyclage du chrome

Les résultats des essais en laboratoire sont prometteurs. Pourtant, on doit vérifier ces données à plus grande échelle pour déterminer la rentabilisation du procédé et les économies de recyclage.

*7.1.4 Le recyclage du complexe A**

Le recyclage du réactif doit être évalué à grande échelle afin d'identifier le meilleur équipement pour ce type de réaction. Évidemment, la torche à plasma, qui a donné le meilleur rendement et une excellente qualité du produit recyclé, n'est pas viable économiquement à grande échelle dans cette situation. Il faut étudier d'autres

types de four et les évaluer sur une grande échelle.

7.1.5 L'enlèvement et le recyclage d'autres métaux

Depuis la fin du projet de Filochrome Inc., plusieurs unités pilotes ont été réalisées pour traiter d'autres métaux tels le zinc, le nickel, le plomb, le fer et le cuivre. Les résultats de fonctionnement des premiers mois d'exploitation de l'installation chez Mont Hard sont indiqués au tableau 4. Selon ces données préliminaires, le procédé semble très prometteur pour ce qui est de contribuer à la préservation de l'environnement tout en permettant la récupération et le recyclage des métaux. Pourtant, avant de commencer à commercialiser ce produit, on doit poursuivre l'application de cette technologie aux usines actuelles afin d'identifier la gamme des eaux usées industrielles devant être traitées, leurs caractéristiques chimico-physiques et la compatibilité du procédé Thermonic aux diverses situations industrielles.

7.2 Avantages économiques

La comparaison économique entre un traitement traditionnel du chrome par réduction et précipitation et une unité de traitement Thermonic a été effectuée. Le traitement traditionnel comporte les étapes suivantes : la réduction du chrome à l'aide de bisulfite et par l'abaissement du pH à 2,5, la neutralisation des eaux et la précipitation des hydroxydes de chrome, la floculation et la décantation des hydroxydes précipités et, enfin, la déshydratation des boues produites en décantation sur filtre presse.

Grâce à l'unité de traitement Thermonic, les équipements sont moins volumineux et moins nombreux. Il s'agit du réacteur de traitement monté sur une plate-forme incluant également les pompes, la tuyauterie et les contrôles. L'emplacement nécessaire à l'implantation d'une telle unité se trouve également réduit.

Le service des unités, la récupération du réactif saturé et le remplacement par un réactif régénéré devraient avoir lieu toutes les quatre semaines. Pour ce faire, le catalyseur saturé est extrait avec une pompe à vide de l'unité de traitement chez le client et remplacé par un catalyseur régénéré. La régénération et la récupération du chrome seront réalisées à l'usine Thermonic. La réalisation de la régénération et de la récupération du chrome est en voie d'élaboration.

Les coûts d'investissement et d'opération détaillés apparaissent aux tableaux 6 et 7, et la comparaison économique entre les deux procédés est présentée au tableau 8.

7.3 Protection de l'environnement

Les procédés traditionnels utilisés pour le traitement des eaux usées des ateliers de traitement de surface coûtent cher et ne permettent pas normalement de respecter les normes requises en matière d'effluents. De plus, les boues produites par les techniques existantes sont dangereuses et doivent être éliminées dans une décharge autorisée à les recevoir.

La technologie Thermonic offre une solution nouvelle pour traiter, récupérer et recycler les métaux lourds aux effluents des ateliers de traitement de surface. Si ce processus peut être développé au niveau commercial, les avantages, comme l'accessibilité, le fonctionnement simple, l'absence de produits chimiques, l'élimination de boues toxiques, la récupération des métaux et la réutilisation aux ateliers de placage, le recyclage et la réutilisation de l'eau aux ateliers, feront en sorte que l'industrie s'en servira, ce qui devrait assurer une meilleure protection de l'environnement.

Tableau 6 Traitement traditionnel

Débit moyen : 10 g/min - 2,3 m^3/h
Débit de conception : 25 g/min - 5,7 m^3/h
Concentration en Cr : 200 ppm
Conditions d'exploitation : 16 h/d, 5 d/sem.
Total Cr : 1 766 kg/a, 48 sem./a, 8 832 m^3/a

Coûts d'exploitation

Produits chimiques :

Acide	6 530 kg/a à 0,50 $/kg	3 265 $/a
Bisulfite	8 832 kg/a à 0,75 $/kg	6 624 $/a
Soude	16 000 kg/a à 0,50 $/kg	8 000 $/a
Floculant	50 kg/a à 10 $/kg	500 $/a
Boues	18 t/a à 500 $/t (Stablex)	9 000 $/a
Main-d'oeuvre	1 040 h/a à 15 $/h	15 600 $/a
Réparation, entretien		5 000 $/a
Analyses, suivi		800 $/a
	Coût total annuel	48 789 $/a

Coûts d'investissement

Déchromatation	20 000 $
Neutralisation	15 000 $
Décantation	45 000 $
Filtre presse	25 000 $
Contrôles	20 000 $
Installations	50 000 $
Bâtiments	25 000 $
Divers	10 000 $
Coût total	210 000 $

Tableau 7 Traitement Thermonic

Débit moyen : 10 g/min - 2,3 m^3/h
Débit de conception : 25 g/min - 5,7 m^3/h
Concentration en Cr : 200 ppm
Conditions d'exploitation : 16 h/d, 5 d/sem.
Total Cr : 1 766 kg/a, 48 sem./a, 8 832 m^3/a

Coûts d'exploitation

Catalyseur	7 791 $/a
Régénération et récupération du chrome	18 000 $/a
Vidange/transport sans boue	4 800 $/a
Entretien périodique	12 100 $/a
Réparation, entretien	6 000 $/a
Analyses, suivi	800 $/a
Valeur du chrome récupéré	(13 056 $/a)
Coût total annuel	36 435 $/a

Coûts d'investissement

Réacteur	
Contrôles	
Installations	
Emplacement pour bâtiments	
Coût total, unité Thermonic	98 400 $

Tableau 8 Comparaison économique

	Traitement traditionnel	Thermonic
Investissement	210 000 $	98 400 $
Exploitation annuelle	48 789 $	36 435 $
Coûts fixes annuels		
Dépréciation (10 % du capital)	21 000 $	9 840 $
Amortissement (intérêt 18 %)	25 960 $	12 164 $
Coût total annuel	95 749 $	58 439 $

Section 8

Recommandations

Il est nécessaire d'améliorer le procédé Thermonic avant de le commercialiser. La fiabilité et la capacité du système devraient être vérifiées sous diverses conditions, de la manière suivante :

1. Construire une unité pilote pleine grandeur et transportable pour étudier diverses variables dans des conditions d'opération similaires à celles des industries. De plus, cette unité pourrait être transportée sur place et permettrait d'ajuster la conception aux besoins des industries présentant des problèmes particuliers.

2. Construire une usine pilote pour étudier et permettre la récupération et le recyclage des métaux lourds et du composite A*. Celle-ci pourrait être située près d'un centre industriel et servirait à démontrer que les produits chimiques régénérés sont équivalents à leur qualité initiale et que les métaux récupérés sont réutilisables par l'industrie locale et de qualité commerciale.

3. Démontrer la viabilité économique du procédé Thermonic à trois niveaux :

   i) par la comparaison avec les techniques traditionnelles applicables aux industries ou aux catégories d'effluents examinés;

   ii) par le retour sur l'investissement;

   iii) par la qualité commerciale des produits récupérés.

Section 9

Références

1. BLACK, John W., *Scale-up of the IREQ Plating Waste Treatment Process*, BBC Engineering & Research Ltd., Markham (Ontario), décembre 1986.

2. JULIEN, A., *Problèmes de fonctionnement du système d'élimination des métaux lourds*, Tecsult Inc. Experts-conseils, Montréal (Québec), juillet 1988.